

次世代パワーデバイス材料および
ダイヤモンド関連材料の紫外光支援加工による
超精密加工技術に関する研究

2011年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

山口 桂司

目次

Page

第1章 序論

1.1 研究の背景	1
1.2 従来の鏡面研磨法とその問題点	5
1.3 最近の研磨技術とそのメカニズム	6
1.3.1 SiC の研磨技術	6
1.3.2 ダイヤモンドの研磨技術	7
1.4 本研究での主な取り組み	8
1.5 本研究での成果の概要	8

第2章 ラッピングおよび定圧研削による単結晶 SiC 基板の前加工技術

2.1 はじめに	11
2.2 微小硬度計によるダイヤモンド圧子押し込み試験	11
2.3 ラッピングによる SiC 単結晶の前加工技術	14
2.3.1 GC#800 によるスラリー濃度が与える影響	15
2.3.2 定盤表面の溝形状が与える影響	16
2.3.3 ラッピングによる前加工技術のまとめ	16
2.4 定圧研削による SiC 単結晶の前加工技術	17
2.4.1 メタルボンド#200 ダイヤモンドホイールによる定圧研削	18
2.4.2 ビトリファイド#800 ダイヤモンドホイールによる定圧研削	19
2.4.3 目つぶし処理を施した メタルボンド#200 ダイヤモンドホイールによる定圧研削	20
2.4.4 定圧研削による前加工技術のまとめ	22
2.5 本章のまとめ	23

第3章 紫外光支援超精密研磨による単結晶 SiC 基板の鏡面加工技術

3.1 はじめに	24
3.2 光化学の概要と応用	24
3.3 本研究における単結晶 SiC 基板の加工モデル	27
3.4 紫外光の有効性の検証	29
3.5 紫外光支援研磨の実験方法	30

3.6	粒子を使用しない石英定盤のみによる SiC 単結晶の研磨特性	33
3.7	SiC 単結晶の紫外光支援研磨に有効な粒子の選定	36
3.8	石英定盤の最適化	38
3.8.1	石英定盤の表面粗さの最適化	38
3.8.2	貫通穴を設けた石英定盤による紫外光支援研磨	41
3.9	比表面積の異なる CeO ₂ による紫外光支援研磨実験	43
3.10	比表面積が大きく粒径が小さい CeO ₂ による紫外光支援研磨実験	45
3.11	本章のまとめ	47

第4章 単結晶ダイヤモンドの紫外光支援研磨による鏡面加工技術

4.1	はじめに	49
4.2	ダイヤモンドの加工メカニズム	49
4.3	紫外光支援研磨による結晶方位の影響	50
4.3.1	単結晶ダイヤモンド基板(100)面に関する研磨実験	51
4.3.2	単結晶ダイヤモンド基板(110)面に関する研磨実験	53
4.3.3	単結晶ダイヤモンド基板(111)面に関する研磨実験	56
4.4	メカニズムの検証	58
4.5	縦型研磨装置によるダイヤモンド基板の紫外光支援研磨	60
4.6	大型ダイヤモンド基板(100)面の紫外光支援研磨	62
4.7	本章のまとめ	65

第5章 紫外光支援超精密研磨による CVD ダイヤモンドおよび PCD の鏡面加工技術

5.1	はじめに	66
5.2	CVD ダイヤモンドの紫外光支援研磨による高精度加工	66
5.2.1	研磨条件が除去形態に与える影響	66
5.2.2	CVD ダイヤモンドに対する紫外光支援研磨における紫外光の効果	69
5.2.2.1	GC#2000 によるラッピング処理を施した石英定盤による研磨	70
5.2.2.2	GC#4000 によるラッピング処理を施した石英定盤による研磨	74
5.2.2.3	削除率の比較	77
5.2.2.4	除去工程の検証	77
5.2.2.5	CVD ダイヤモンドエッジ部の鋭利化	79

5.3 PCD の紫外光支援研磨による高精度加工	80
5.3.1 PCD への紫外光支援研磨の有効性確認実験	80
5.3.2 ダイヤモンド粒子径の異なる PCD への紫外光支援研磨	84
5.3.3 石英定盤表面性状が PCD の研磨に与える影響	86
5.3.4 酸素充填雰囲気下での PCD の紫外光支援研磨	92
5.4 バインダレス PCD (NPD) の紫外光支援研磨	95
5.5 本章のまとめ	98
第6章 総括	100
参考文献	
謝辞	

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

21 世紀の情報化時代を生きている我々にとって、情報の交換および保存のためにパソコンや携帯電話などの機器は、いまや日常生活の中で欠かせないものである。情報化の歴史はそれほど古くない。1835 年アメリカのモールスの電信機の発明から始まった情報化は、1876 年ベルの電話機の発明を経て発展した。無線通信の場合は、1895 年マルコーニにより発明されて現在まで至っている。一方、パソコンは 1893 年の四則演算ができる計算機が発明されて以来、現在も輝かしい発展を続けている。このような短い歴史を持つエレクトロニクスと情報の革命は、さらに現在にもさまざまな分野の研究者らや技術者らによって進められている。特に、この革命の中で大きな分岐点と言えるのは、やはり真空管から半導体への移りである。半導体の始まりについては、ブッシュによりよく説明されている¹⁾。1700 年頃、荷電した物質に大きな興味を持たれた。静電気が生じた物質にある種の固体を接触させると、静電気が取り去られたり、伝わったりすることを発見した。これには銅、銀、金のような良導体の性能が最もよく、その他の物質は有効ではあるが、性能はずっと低かった。化学電池、すなわち、積み重ね型電池の初期のものを 1700 年代後半に発明したボルタは良導体ではなく、良絶縁体でもない中間的な物質の研究を行った。その頃の名づけられた言葉は「半導体的性質の物質」であって、現在の半導体のように呼び始めたのは第 1 次世界大戦頃からである。半導体、いわゆる半導体素子が実際に現したのは第 2 次世界大戦以後である。1948 年アメリカのベル研究所の Ge 半導体を利用してトランジスタが作られてから、1961 年テキサスインスツルメンツ社の集積回路の量産などを経ており、現在はその集積度が百万個以上 (ULSI) まで開発は続けられている。

このような半導体素子の高集積化は、限られたセル面積に多くの素子を作る微細パターン技術が必要である。さらに、マイクロプロセッサの場合、高性能および多機能をもたらせるように微細パターン以外にも多層金属配線を利用しなければならない²⁾。微細パターンの形成のためには露光装置の光源に関わる波長の減少が必要であり、波長の減少につれて解像力は向上されるが焦点深度が減るという問題が生じる³⁾。さらに、多層金属配線工程の後に発する表面段差が焦点深度より大きくなると、次の工程での微細パターンの形成が不可能になる。このような表面段差の問題を克服するためには広範囲の平坦化の工程が必要とされる。このような要求から、さまざまな平坦化技術は登場する。大まかに分類すると凹凸が発生しないよう薄膜を成長する方法と成長した膜を後で加工する方法がある。特に後加工である CMP 平坦化の工程は半導体工程に導入されており、最近は層間絶縁膜の平坦化から金属と素子間の分離工程までその応用領域を広めている。特に、金属の配線とし

て Cu を使う場合は、そのドライエッチングの難しさから CMP 工程無しでは dual damascene の工程が難しいことが知られている⁴⁾。

通常 CMP はスラリーとウェハ間の化学反応とウェハとスラリー内の研磨剤の機械的な作用により行われる工程である。簡単な CMP の流れは、ウェハが一定の荷重を受けながら、パッド上を移動して、その時研磨剤および化学溶液で作られたスラリーはパッドを通じてウェハに供給されるという仕組みである。実際の CMP のメカニズムは、化学的および機械的な作用が複合に影響を与えるとされる。従来の半導体の基板は、Ge と Si 基板があるが、Ge 半導体より Si 半導体の方が経済性や熱的安定性、そして優れた酸化膜の存在などから広く使用されており、このような優れた Si の特徴からこれを代替する物質はないと考えられてきた。一方、Si 基板が持たない長所を持つ半導体基板も世の中には存在する。SiC およびダイヤモンド基板などがその例である。Table 1.1 に SiC の、Table 1.2 にダイヤモンドの特性をまとめる。難加工物質である SiC およびダイヤモンドの場合、その化学的・物理的な安定さから幅広い分野での応用が期待される。一方、その特徴である安定さは、逆に加工やエッチングなどが難しいとされ、特に化学的な作用を与えて研磨する CMP の適用はほとんど研究されていない。また、非金属材料の切削工具や金型用耐摩耗材としてダイヤモンド焼結体 (Polycrystalline Diamond: 以下 PCD と表記) および CVD (Chemical Vapor Deposition: 化学気相成長) ダイヤモンドが注目されている。CVD ダイヤモンドは、任意の形状へのコーティングが可能であることや、比較的容易にダイヤモンドを得られることが大きな特徴である。PCD は粒子径 0.5 μm ~25 μm の微粒ダイヤモンドをコバルト (Co) などの結合助剤を用いて、千数百度・約 5 万気圧の高温高压下で焼結したものであり、硬度、化学的安定性、耐摩耗性などの優れた特性を有し、天然ダイヤモンドに比較してコスト的に有利なことから、切削工具に広く用いられている。最近では金型の磨耗が激しい部位へ組み込み、精度確保のための耐摩耗材として用いられ始めている。Table 1.3 にダイヤモンドの主な用途を

Table 1.1 Characteristics of SiC and Si

	Si	SiC		
	Diamond	3C(ZB)	6H	4H
結晶構造	Diamond	3C(ZB)	6H	4H
格子定数(A)	5.4309	4.36	a=3.09 c=10.08	a=3.09 c=15.12
禁制帯幅(eV)	1.11	2.2	3.0	3.3
電子移動度($\text{cm}^2/\text{V s}$)	1500	1000	450	900
正孔移動度($\text{cm}^2/\text{V s}$)	600	50	50	100
絶縁破壊電界(MV/cm)	0.3	2	2	3
熱伝導度(W/cm K)	1.5	4.9	4.9	4.9
飽和電子速度(10^7cm/s)	1	2.7	2	2.7
比誘電率	11.8	9.7	9.7	9.7

示す。今後の幅広い応用のためには、PCD 表面を高精度に加工し、鏡面加工を施すことが必要となってくる。しかし、この PCD はダイヤモンドを多量に含むがゆえに非常に硬く、鏡面加工面を得るための超精密加工方法は確立されていない。

このような課題を解決するためには、より強力なエネルギーが求められる。通常、半導体は価電子帯の電子を伝導帯に移すためには熱のエネルギーが必要であるが、代わりに光のエネルギーを利用しても移せる。物理学の量子論によると、光になる光子が持っているエネルギーはその振動数に比例し、波長には反比例する。したがって、価電子帯の電子を励起させるためには一定な波長より短い波長の光を与えればよい。この波長は禁制帯の幅、いわゆるバンドギャップのエネルギーが大きいほど短い。大きいバンドギャップのエネルギーを持つダイヤモンドの場合は紫外線が必要であるが、Si および Ge の場合は比較的波長が長い近赤外線でも励起される。光子説からの各々の範囲のエネルギーは、400～800nm である可視光線の波長の場合は 800nm の光子がアボガドロ数 (6.02×10^{23} 個) 程度集まったエネルギーは 36kcal/mol であり、400nm のエネルギーは 72kcal/mol に相当する。400～200nm の紫外線の範囲の場合は、72～143 kcal/mol である。分子の結合エネルギーが数十～数百

Table 1.2 Characteristics of diamond

性質	値
格子定数	a=3.567 Å
結合距離	1.54 Å
硬さ	5700～10400kgf/mm ²
引っ張り強さ	1.2Gpa 以上
圧縮強さ	100Gpa 以上
摩擦係数(動的)	0.03
音速	1.8×104m/s
密度	3.52g/cm ³
ヤング率	1.22Gpa
線膨張係数	0.8±0.1×10 ⁻⁶ K ⁻¹
熱伝導率	Ia 形：6～10, II 形：20～21W/cmK
熱衝撃	3.0×108W/m
屈折率(591nm)	2.41
誘電率(300K)	5.7
電子移動度	2200cm ² /Vs
ホール移動度	1600cm ² /Vs
禁制帯幅	5.45eV
電気抵抗	10 ¹³ ～10 ¹⁶ Ωm

kcal/mol であるので、この紫外線の化学作用の強さはある程度想像できる。

さらに 200nm より短い波長である真空紫外線の場合は光による化学作用がより著しい。したがって、本研究では新しい研磨のパラメータとして光の照射を取り入れる。また主な光は長い波長を持ち、透過性がよい可視光より短い波長でより高いエネルギーを有する紫外線を用いる。ここで、最近環境の分野で活発に研究が進んでおり、近年には商品化されている光触媒効果を考えてみる。光触媒効果は言葉とおり光のエネルギーにより触媒の効果を引き出すことである。光触媒として使える物質は多く存在するが、代表的な物質はアナターゼの酸化チタンがある。通常の光触媒のメカニズムは、紫外線により半導体である酸化チタンに励起された電子とホールができ、その電子は酸素と反応し、また残されたホールはさまざまな物質を酸化させる。我々はこのような電子とホールによる複雑な反応の流れの中でできる多様な酸化種に着目した。通常、酸化剤の中で最も強力な物はフッ素 (F₂) が知られており、そのポテンシャルは 3.03V である。その次はヒドロキシルラジカル (OH[•], 2.80V)、原子状酸素 (O, 2.42V)、そしてオゾン (O₃, 2.07V) である。塩素 (Cl₂) のポテンシャルが 1.36V であるので、その強力は十分わかる。特に、ヒドロキシルラジカルの場合、酸化チタンの光触媒反応の過程でできる。これは本研究の光を応用する研磨において、酸化チタンの光触媒の効果による表面の酸化と同時に TiO₂ 粒子の研磨剤としての役割まで応用できると考えられる。

したがって、本研究では光の照射による光触媒や光分解などのような光化学反応を応用し、研磨に接目して研磨の特性を評価して、その可能性やメカニズムを明らかにする。

Table 1.3 Application field of diamond

Diamond の特性	応用分野	品種
高硬度	ツール	加工用のバイト・刃
高張力および圧縮強度		研磨用のツール
低い熱膨張		磨耗被覆
極端な熱伝導率	電子基板とヒートシンク	回路パッケージング
優れる電気絶縁性		高出力装置放熱板
半導性	半導体デバイス	接合素子
ワイドバンドギャップ		バルク効果素子
優れる透明性	光学および電気光学の材料	窓およびコーティング
レーザー活性		電気光学素子
高い屈折率		
低化学反応性	高性能の材料	構造材料

1.2 従来の鏡面研磨法とその問題点

鏡面研磨はその言葉通り、鏡のような面を得るために行う研磨である。古代の鏡は銅や青銅などの厚い板を滑らかに加工して反射鏡にした金属の鏡であった。それが 12~13 世紀頃からガラスの鏡が普及し始め、16~17 世紀頃には金属の鏡に代わってガラスの鏡が普及した。ガラスの加工は主にレンズの歴史となる。BC200 年ごろのギリシャの拡大レンズから、AD1600 年代の顕微鏡および望遠鏡の発明、1675 年のレンズの研磨へのピッチ (pitch) の使用、さらに 1933 年電子顕微鏡の登場からレンズはより高倍率を求められつつ、加工技術も発展してきた。

このように、ガラスの加工で活躍してきた研磨技術は、近年の半導体素子の微細化および多層化による基板表面の平坦化にも応用されている。例えば、Si 基板上にタングステン、アルミニウムおよび銅などで作られた配線と、酸化物および窒化物で作られた絶縁物を一様に除去することが求められ、CMP が開発された。CMP 以前にも平坦化の努力はあり、Table 1.4 にこれらの方法を示す。しかし、このような方法では加工の領域が数 μm から数十 μm であり、非常に狭い。さらに、表面全体的な平坦化ではなく、局部平坦化あるいはスムージングにとどまる短所がある。一方、CMP の場合はまだ課題はあるものの、グローバルな表面の鏡面化が実現できるとされている。

Table 1.4 Characteristics of conventional planarization methods²⁾

種類	手法例	特徴
エッチバック法	スパッタ RIE プラズマエッチング	工程容易 エッチングの制御性に難
成膜法	バイアススパッタ法 バイアス ECR プラズマ CVD RF プラズマ CVD	成膜と同時に平坦化 ダメージの心配 ダストが多い
流動化法	リフロー SOG (Spin on Glass) (FB スパッタ)	使いやすい 膜質が疎・不安定 マイグレーション促進
選択成長	選択 CVD (プラグ法) 選択エピタキシャル成長	必要部分(穴の部分)のみの埋め込み可能 選択成長の制御性が低い 不安定

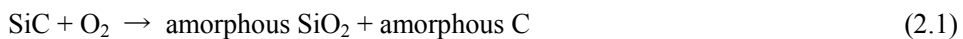
1.3 最近の研磨技術とそのメカニズム

1.3.1 SiC の研磨技術

通常の SiC の加工は、被削材より硬質な砥粒を用いて機械的に材料を除去するものである。したがって、従来の SiC 単結晶の研磨には SiC より硬質であるダイヤモンド砥粒が用いられてきた。しかし、機械的研磨では硬質砥粒による押し込みや引っかき作用などが主体であり、加工面には結晶粒が微細化し、結晶格子のひずみが形成されるなど、いわゆる加工変質層が残留する。母材と異なる結晶性をもつ加工変質層は、結晶表面の電気伝導を機能として利用する MOS デバイスのリーク電流増加等の特性劣化やエピタキシャル成長の際に欠陥になるため、極小にする必要がある。

一方、フォトリソグラフィなどのデバイス製造工程では、基板に対して高い形状精度が要求される。このため、形状精度の低下の原因ともなるエッチングのような化学研磨による加工変質層の除去量も最小限に抑える必要がある。したがって、加工変質層のない高品質な表面の形成と高い形状精度を持つ基板の形成という 2 つの条件を満たす研磨技術の開発が必要とされる。以下に近年の SiC の研磨加工技術および研究についてまとめる。

Suga⁵⁾および Kikuchi ら⁶⁾はドライの雰囲気中で酸化クロム (Cr₂O₃) のディスクを用いて Si 面と C 面の結晶面に対するメカノケミカル現象を用いた研磨を行い、さまざまな分析の結果から詳細に報告した。その結果によると、酸化クロムの酸素は SiC との反応に参加せず、空気中の酸素が SiC に反応し、この時の酸化クロムは反応を促進する触媒物質としての役割を果たす。研磨のメカニズムは、砥粒と試料の局所的な接触点の高温・高圧状態となり、さらに酸化クロムの触媒反応の影響のため、表面が相対的に軟質のアモルファス化し、それが砥粒により除去されると考えられている。さらに、その反応の可能性を次式のように考察した。



Li ら⁷⁾は陽極酸化法を応用した ECMP (Electro-Chemical Mechanical Polishing) の研磨技術を提案した。この研究では pH10 のシリカスラリーを用い、陽極酸化溶液として KNO₃ と H₂O₂ を使用して研磨を行うことで、削除率が向上することを明らかにした。しかし、この研磨技術では陽極酸化工程と研磨工程を 2 段階で行うと滑らかな面が得られるものの、同時に行った場合は平滑な研磨面が得られないことが課題になった。

SiC 基板の CMP の研究はコロイダルシリカを用いた研磨が主軸になっており、Zhou ら⁸⁾および Neslen ら⁹⁾による報告がある。Zhou らは、アルカリ性 (pH > 10) のスラリーと温度上昇 (約 55°C 以上) の条件下でスクラッチのない優れた表面が得られたと報告している。Neslen らの研究では、温度、スラリーの pH、圧力、回転率を因子として研磨レートとの関係を研磨前後の基板の重さ変化により考察した。その結果として温度および pH の因子より

圧力および回転率の方が非線形であるが高いことを示した。しかし、このような CMP の共通点は数時間単位の非常に長い研磨時間が必要であるため、より短時間での鏡面研磨技術が必要とされている。他にも、摩擦化学反応を応用したトライボケミカル研磨 (tribochemical polishing) の研究も活発に行われている¹⁰⁻¹²⁾。

1.3.2 ダイヤモンドの研磨技術

ダイヤモンドは化学的・物理的な安定性や高い強度などからもっとも加工しにくい物質である。そのため、一般にダイヤモンドは工具として応用され、主に単結晶ダイヤモンド、焼結ダイヤモンド、CVD によるダイヤモンドを工具にコーティングしたものが使われている¹³⁾。さらにその優れた特徴は将来的にも多くの産業分野での活躍が期待される。しかし、その実用化のためには乗り越えるべき課題が幾つか存在するが、その一つがダイヤモンドの加工である。さらに、ダイヤモンドはその結晶面によって耐摩耗性が異なり、特に (111) 面がもっとも優れた面とされている。そのため、結晶面に影響されない新たな加工技術が求められている。

CVD ダイヤモンド膜の場合は、ダイヤモンドが安価に得られるのに加え、複雑な形状へのコーティングが可能であるため応用分野は広い。このようなダイヤモンド膜の応用のためには平坦化も必要とされる。X 線マスク基板を例えると、ダイヤモンド膜の表面粗さが悪いと、その表面に形成される X 線吸収体に局所的な応力の不均一を形成させる。これは全体的な位置精度を悪くする要因となるため、平坦度がよい表面が望まれる。また、光の透過性を良くするためにも平坦な表面が必要である。

このように X 線マスク基板に限らず、半導体デバイスなどに応用が期待されるダイヤモンド膜の多くは平坦化するために研磨加工が必要になる。ダイヤモンド膜の研磨加工技術についての研究はいくつか報告されており、その一つが機械的な研磨加工技術である。しかし、化学気相合成法 (CVD 法) によってコーティングされた膜状のダイヤモンドは、基板との接合が弱いため、従来のダイヤモンド粒子を用いた機械的研磨加工技術ではきわめて困難である。さらに、ダイヤモンド膜の応用にはひずみのない加工表面が必要とされることが多いことから、よりよい研磨加工技術が必要とされる。

従来の機械的な研磨加工の課題を解決するため、熱化学反応を利用した研磨加工¹⁴⁾⁻¹⁶⁾およびレーザー^{17),18)}やイオンビーム¹⁹⁾、放電²⁰⁾などの高エネルギービームを用いるなど、さまざまな方法が研究されてきた。しかしながら、依然として多数の課題が残す。例えば、レーザーを利用した方法としては、広い面を加工することが不可能であり、さらに本研究で用いるダイヤモンド膜の場合は、膜厚がそれほど厚くないためこの方法では困難である。熱化学反応を利用した方法では、1000°C 近い高温領域での反応を利用するため、実験装置が大規模になりすぎ、コストの面でも実用化には難しいとされる。また、高温領域ではダイヤモンドの表面だけではなく、バルク (bulk) もグラファイト化や炭化などの相変化が起こる危険性が指摘されている。

酸化剤を用いて表面を改質してその面だけを除去する化学的・機械的なエネルギーを用いた研磨加工技術の研究も報告されている。Thornton ら²¹⁾は回転ディスクとダイヤモンド膜の間に KNO_3 の溶液を用いて研磨を行った。さらに Kuhnle ら²²⁾は酸化剤として NaNO_3 および KNO_3 を使用し、Wang ら²³⁾は LiNO_3 および KNO_3 の混合を使用した。

1.4 本研究での主な取り組み

本研究に対する研磨対象としては、単結晶 SiC 基板、単結晶ダイヤモンド、PCD、CVD ダイヤモンドを取り扱う。それぞれの材質に対する研磨の要求や課題を簡単にまとめた。

単結晶 SiC 基板では、ダメージを与えない鏡面仕上げ加工の確立が求められている。それとともに、その前加工となる高能率な加工法の確立も急務となっている。そこで、SiC 単結晶の鏡面仕上げ加工の前加工となる技術の開発を目的とし、ダイナミック微小硬度計による変形特性の評価を行った後、ラッピングおよび定圧研削による前加工技術を検討した。また、鏡面仕上げ加工としては、硬度の高い SiC 表面の改質のためのエネルギーとして紫外光を選択し、その有効性を明らかにした。さらに、単結晶 SiC 基板の紫外光支援研磨にもっとも最適な粒子を選定し、超平滑鏡面仕上げ加工の確立を目指す。

単結晶ダイヤモンドでは、まず結晶方位の異なる試料に対してそれぞれ紫外光支援研磨を行い、ダイヤモンドの有する異方性に対しての紫外光支援研磨の有効性を検討する。また、ドーパントである窒素含有量の異なるダイヤモンド基板やオフ角を持つダイヤモンド基板に対しても紫外光支援研磨を行い、最終的には大型基板への応用を行うことで、パワーデバイス用基板の研磨加工として検討する。

PCD では、含有ダイヤモンド粒子径の異なる PCD に対して紫外光支援研磨を行い、それぞれの面性状を評価することで、ダイヤモンド粒子径の大きさによらず紫外光支援研磨が有効であることを明らかにする。また、研磨面を AFM (原子力顕微鏡) などによる詳細な検討を行うことで、加工のメカニズムを明らかにする。さらに、結合助剤であるコバルトを含まないバインダレス PCD (ナノダイヤ NPD) に対して紫外光支援研磨を行い、通常の PCD と比較することで両者の加工メカニズムの違いについて検討する。

CVD ダイヤモンドでは、材料除去に対する機械エネルギーとなるメカノケミカル作用と紫外光照射による光化学反応との相関関係を仮定し、その実証実験を行うことで加工のメカニズムを明らかにする。また、研磨の際に工具として使用する石英定盤の表面粗さが加工に与える影響について調査し、CVD ダイヤモンド膜の高精度な鏡面仕上げ加工を確立する。

1.5 本研究での成果の概要

本論文は全6章で構成されており、以下に本研究で得られた成果をまとめる。

第2章では、単結晶 SiC 基板の前加工技術の開発を目的として、あらかじめダイナミック微小硬度計による変形特性の評価を行い、ラッピングおよび定圧研削による加工を検討した。変形特性評価より、SiC 単結晶を高精度に加工するためには、荷重 30mN 以下で、垂直押し込み量 0.15 μm 以内で加工する必要があることを明らかにした。この条件を満たすには定寸切込み加工ではなく、定圧加工が適していると判断し、ラッピングおよび定圧研削による加工を行った。しかし、ラッピングでは試料全体で均一な面を得るには 14wt%以上という高い濃度のスラリーが必要であり、その表面粗さも約 65nmRa と粗くなる結果となった。これに対して定圧研削では、メタルボンド#200 ダイヤモンドホイール作業面上の砥粒先端を揃える前処理（砥粒平坦化ツルーイング）を施すことで、表面粗さ 8.44nmRz, 0.73nmRz の超平滑研削面が得られ、SiC 単結晶の延性モード研削が実現することを明らかにした。

第3章では、単結晶 SiC 基板の紫外光支援研磨による鏡面仕上げ技術に関する研究について報告する。紫外光照射の有効性を確認する実験では、削除率が約 10 倍に向上し、表面性状もスクラッチが除去されるなど、SiC 単結晶に対して紫外光が有効に作用することを明らかにした。しかし、表面には酸化物が多く残留していた。この結果を得て、粒子を使用することで酸化物を除去し、表面性状が向上すると期待し、種々の粒子を導入して紫外光支援研磨を行った。その結果、CeO₂ 粒子を使用することで非常に高精度な研磨面が得られることがわかった。また、CeO₂ の比表面積に着目し、比表面積の大きな粒子を使用したところ、削除率が向上した。しかし、研磨面には浅いスクラッチが多数発生しており、その原因は粒子に混在している粗粒に大きな圧力が作用した結果であると断定した。粒径にばらつきの少ない比表面積の大きな粒子を使用して研磨を行ったところ、表面粗さ約 0.1nmRa という非常に平滑な研磨面を得ることに成功した。断面 TEM による測定においても、原子配列に大きな乱れがなく、結晶性に優れた加工方であることを明らかにした。

第4章では、単結晶ダイヤモンドの紫外光支援研磨による鏡面仕上げ加工について述べる。単結晶ダイヤモンドは、面方位によって機械特性の異なる異方性を示す材料である。この単結晶ダイヤモンドの(100)面、(110)面、(111)面に対して紫外光支援研磨を行ったところ、面方位に依存することなく表面粗さ 0.2nmRa レベルの鏡面化が可能であることを明らかにした。また、XPS による表面成分分析から加工メカニズムを検証したところ、石英定盤側に炭素の割合が約 2 倍に増大したことから、CO や CO₂ として放出されるだけでなく、①ダイヤモンドが塑性流動を生じて石英に凝着する、②石英に炭素原子が拡散する作用が発生していることを明らかにした。

第5章では、CVD ダイヤモンド膜およびPCDの紫外光支援研磨による鏡面仕上げ加工について述べる。CVD ダイヤモンドの紫外光支援加工では、削除率が試料回転数に比例的に増加する傾向を示すが、紫外光照射による光化学反応を重畳させることで増加する削除率はほぼ一定である。したがって、試料回転数が低いほど化学的な要因である光化学反応に

よる除去作用の割合が高くなり、研磨面性状が向上することを明らかにした。また、GC#4000 によるラッピング処理を施した石英定盤を使用することで、CVD ダイヤモンドとの接触面積が増加し、真実圧力が低減されたことで機械的材料除去の割合が小さくなり、表面粗さ 0.48nmRa の非常に平滑な鏡面が得られることを明らかにした。SEM による CVD ダイヤモンド膜除去プロセスの観察を行ったところ、ダイヤモンド粒子の結晶方位に依存することなく加工が進行していることが明らかになった。また、エッジには加工によるチッピングがなく、工具として CVD ダイヤモンドを利用するための仕上げ加工として紫外光支援研磨が有効であることを明らかにした。

PCD の紫外光支援研磨加工では、含有ダイヤモンド粒子径の大きさによらず加工後には機械的除去痕がなくなり、全体的に平滑化され、段差が少なく平坦面の面積が拡大したことから、ダイヤモンド粒径にかかわらず鏡面化可能であることを明らかにした。ただし、ダイヤモンド粒径が大きくなるほど、ダイヤモンド粒子の脱落やコバルトの優先的除去が原因と考えられる穴が多く、そして大きくなったことから、ダイヤモンド粒径が大きいため、脱落による段差自体が大きくなることに起因していると考えられる。削除量の向上を期待して酸素濃度を高くした酸素雰囲気中で PCD の研磨を行ったところ、光化学反応における活性酸素種の発生頻度が高くなり、結果として PCD 中のダイヤモンドの酸化が促進され、約 3 倍の削除率が得られることを明らかにした。

バインダレス PCD (ナノダイヤ：NPD) の研磨では、合計 1 時間の加工で 0.5nmRa 以下の非常に平滑な研磨面が得られた。この結果より、NPD にはコバルトが含まれないため、コバルトの優先的除去による段差が生まれなかったことを明らかにした。

第 2 章 ラッピングおよび定圧研削による単結晶 SiC 基板の前加工技術

2.1 はじめに

半導体基板は、インゴットからスライシングによる切出しの後、研削、数工程のラッピングおよびポリシングを経て、最終的に化学的・機械的研磨ケミカルメカニカルポリシング (CMP) によって作成されている。しかしながら、第 1 章でも述べたように SiC 単結晶は非常に加工が困難な材料であり、最終的に鏡面ウェハとして仕上げられるまでに長時間の加工を要する。加工工程の中でも、とくに研磨工程における加工時間の短縮に関するいくつかの研究が行われている。われわれの研究室では、SiC 単結晶の機械特性を評価することで、最終的な研磨工程の前加工となる技術としてラッピングおよび定圧研削が有効であると考え、両加工法による SiC 単結晶の前加工技術について研究を行った。

2.2 微小硬度計によるダイヤモンド圧子押し込み試験

高精度な機械加工を行うためには、被削材の機械特性を把握する必要がある。ここでは、極めて硬く脆い性質を有する単結晶 6H-SiC(0001)Si 終端面に対して、Fig.2.1 に示したダイヤモンドマイクロビッカース硬度計 (DUH-W201, 株式会社島津製作所) を用いて、対頂角 136° のビッカース圧子を押し込み、押し込み深さと荷重の関係および試料上に形成される圧痕の状態から変形破壊特性を評価し、代表的な脆性材料である Si と比較した。



Fig.2.1 Photograph of DUH-W201

Table 2.1 DUH-W201 の仕様

負荷装置	負荷方式	電磁コイル式
	試験力範囲	0.1~1961mN
	試験力精度	$\pm 19.6\mu\text{m}$ または 表示試験力の $\pm 1\%$
	測定最小単位	0.196 μN
変異測定器	測定方式	差動トランス式
	測定範囲	0~10 μm
	測定最小単位	0.001 μm
	直線性	フルスケールの $\pm 2\%$

Table 2.2 Conditions of nano-indentation tests

Indenter	Vickers indenter (vertical angle: 136°)	
Loading speeds	test load 2mN~19mN	2.65mN/sec
	test load 20mN~	0.28mN/sec
Holding time	1sec	

最大試験力 100mN における試験力と押し込み深さとの関係を Fig.2.3 に示す. この図より, 最大荷重における押し込み深さが Si の 0.74 μm に対し, SiC では 0.32 μm と非常に硬い材料であることがわかる. また, 除荷の過程における弾性回復率も Si の約 50% に対し約 66% と大きな値を示した. ただし, 図中 A で示した Si の除荷曲線中の屈曲は, Si 特有の性質である圧力負荷による相変態に起因する体積回復である²⁴⁾ため, 弾性回復量には無視して算出した. この結果より, SiC 単結晶は硬く脆いだけでなく非常に高い弾性回復率を有していることが明らかになった. そのため, 平面研削などの定切込みによる加工では弾性回復による切残しが発生し, 2 回目以降の加工では実切込み量が徐々に増加し, 最終的に研削不能に陥る. したがって, SiC 単結晶の前加工には定圧加工が適すると考えられる.

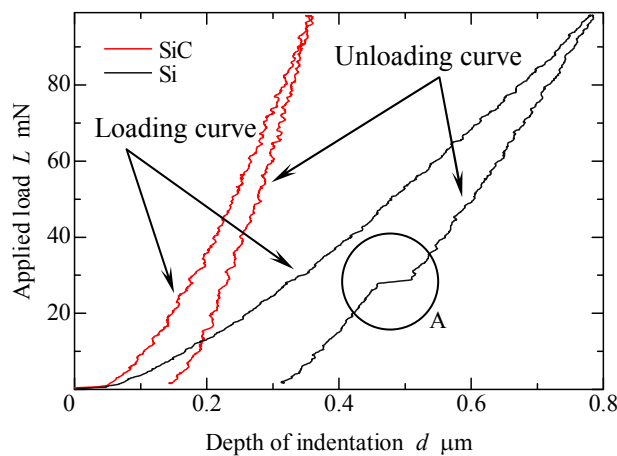
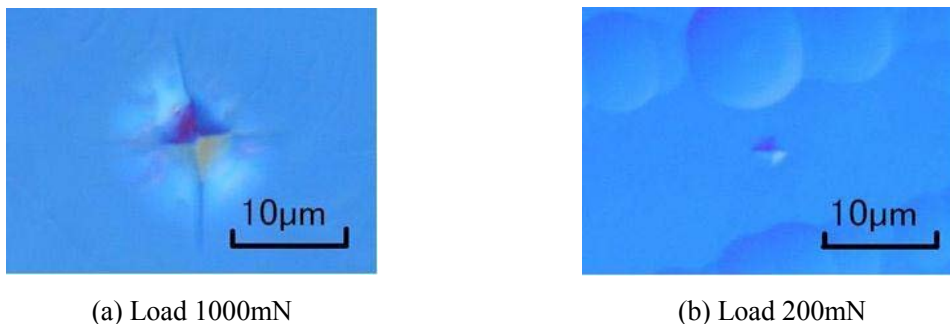


Fig.2.3 Relation between indentation depth and applied load in SiC and Si single crystal



(a) Load 1000mN

(b) Load 200mN

Fig.2.4 Optical micrographs of indentation at load 1000 and 200mN

Fig.2.4 は SiC 単結晶にビッカース圧子を押込んだ際の圧痕の様子を微分干渉顕微鏡で観察した結果の一例である。負荷荷重 1000mN で圧子を押込んだ際の圧痕では、圧痕の頂点から明瞭なクラックが発生した。また、圧痕周辺が白く変色している。これは試料内部に表面と平行なクラックが発生し、それが透けて見えるためである。負荷荷重を 1000mN から徐々に減少しながら同様の実験を行うと、負荷荷重 200mN で Fig.2.4(b)に示したクラックのない圧痕となった。しかし、極めて微小なマイクロクラックは通常の光学顕微鏡では観測が困難である。そのため、マイクロクラックを可視化する手段として、Si 等のマイクロクラック検出に由来から使用されている熔融 KOH によるウェットエッチングを施し、荷重 200mN の圧痕に発生したマイクロクラックの検出を行った。その結果を Fig.2.5 に示す。エッチングは 350° ~ 400° で 1 分間行った。圧痕の頂点を起点に 4 方向にマイクロクラックが検出されている。したがって、荷重 200mN でも脆性破壊を伴って変形することがわかった。そこで、さらに荷重を減少して圧子を押込み、その後エッチングすることで弾性領域と脆性破壊領域との境界を明らかにした。Fig.2.6 に示したように、荷重 30mN 以下ではマイクロクラックの発生はなく、脆性破壊を伴うことなく変形していることを確認した。このときのビッカース圧子の垂直押し込み量は $0.15\mu\text{m}$ であり、この領域内で機械的除去加工を行えば脆性破壊によるクラックのない高品質な前加工面を得ることができる。

以上の結果より、SiC 単結晶の加工では垂直押し込み量、負荷荷重に加えて弾性回復も考慮する必要がある。そこで本研究では、SiC 単結晶の前加工には定切込みを伴わない定圧加工が有効であると考え、ラッピングおよび定圧研削による前加工実験を行った。

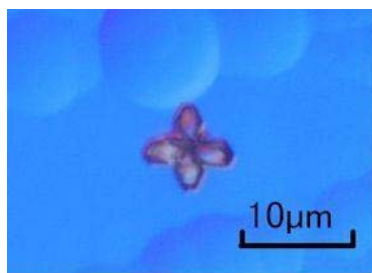
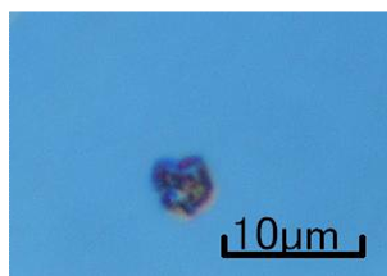
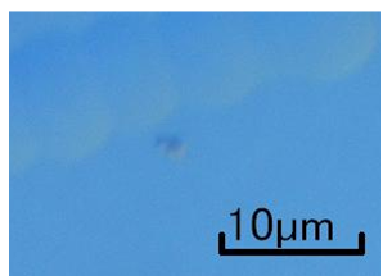


Fig.2.5 Optical micrographs of etching pit around indentation at load 200mN



(a) Load 50mN



(b) Load 30mN

Fig.2.6 Optical micrographs of etching pit around indentation at load 50 and 30mN

2.3 ラッピングによる SiC 単結晶の前加工技術

前節の結果より得られた SiC 単結晶の変形破壊特性によって、定圧加工が有効であると
考え、まずラッピングによる前加工の有効性を検証した。実験装置にはドクターラップ
(ML-180, 株式会社マルトー) を使用し、砥粒 1 個あたりの負荷荷重が適正で、加工面全
体に均一に作用するスラリー濃度を決定した。その後、加工能率の向上とスラリー濃度の
低減を目的とし、定盤の溝形状を変化させた実験を行った。実験条件を Table 2.3 に示す。
定盤には $\phi 200\text{mm}$ の鋳鉄製の定盤を使用した。砥粒には加工能率と粗さのバランスを考慮
し、試料と同じ硬さである GC 砥粒の粒度 800 のものを使用した。

Table 2.3 Lapping conditions

Material of lapping plate		Cast iron
Fine groove on lapping plate	Pitch	2 mm
	Depth	200 μm
Rotating speed of lapping plate		120 rpm
Rotating speed of sample		passive rotation
Lapping pressure		61.6 kPa
Abrasive grain		GC#800
Density of slurry		5~25 wt%
Sample size		5 \times 5 \times 1.2 mm

2.3.1 GC#800 によるスラリー濃度が与える影響

まず、砥粒 1 個に作用する負荷荷重を減少させる目的で、スラリー濃度を徐々に増加させてラッピングを行った。全ての砥粒が球形で粒径 $20\mu\text{m}$ であり、加工面に乱れなく整列していると仮定したとき、圧力 61.6kPa で加工を行うと、砥粒 1 個あたりの負荷荷重は 200mN 以上になる。実際の加工時には粒径のばらつきや砥粒の分散などにより砥粒 1 個あたりの負荷荷重は計算値を下回ることはないため、スラリー濃度は $5\text{wt}\%$ 以上で実験を行った。

Fig.2.7 は濃度の異なるスラリーによる加工面の微分干渉顕微鏡写真を示しており、いずれも 5 分ごとに加工量を測定し、それを 3 回行うことで計 15 分間加工を行っている。この結果、濃度の低いスラリーでは均一な加工面が得られず、部分的に深い加工痕が発生した。スラリー濃度を上げていくと $18\text{wt}\%$ で加工面全体が均一な面となった。この条件での表面粗さは約 65nmRa 、平面度は $3.5\mu\text{m}$ であった。また、削除率は $1.3\mu\text{m}/\text{min}$ であった。これらの結果より、スラリー濃度 $18\text{wt}\%$ 以上の濃度で砥粒が加工面全体に均一に作用すると考えられる。 $18\text{wt}\%$ 以上の濃度では加工面の状態、粗さおよび加工レートのいずれも変化は見られなかった。しかし、 $18\text{wt}\%$ という濃度は一般的なスラリー濃度である $5\text{wt}\%$ と比較しても非常に高い。スラリー濃度はコストや環境の面から低く抑えられるほうが好ましい。そこで、定盤上の溝形状を変化させることでスラリー濃度の低減を図るとともに加工能率の向上も狙い実験を行った。

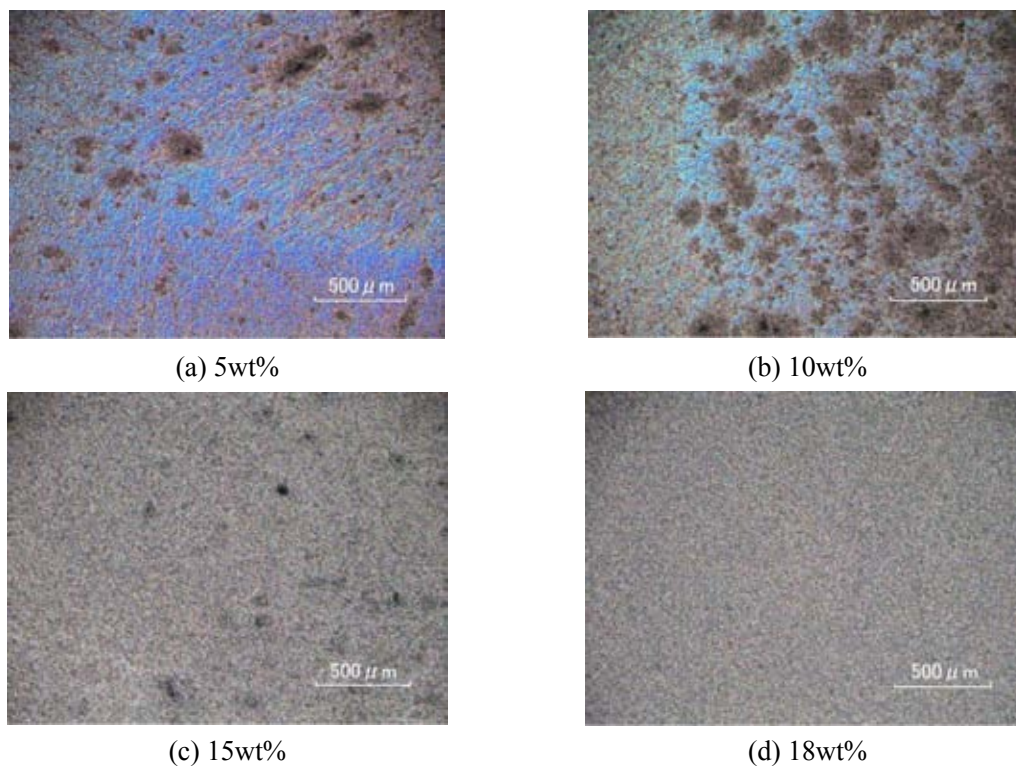


Fig.2.7 Optical micrographs of SiC single crystal lapped surface at each slurry density

2.3.2 定盤表面の溝形状が与える影響

上述の結果より、溝ピッチを 2mm から 1mm、溝深さを 200 μm から 100 μm 、溝幅を 400 μm から 200 μm に変更した。この変更により、定盤の表面積はそのままに、砥粒の供給源となる溝の数が増加し、より効率的に砥粒が作用することでスラリー濃度の低減が可能になると考えられる。Fig.2.8(a), (b)はスラリー濃度がそれぞれ 12, 14wt%における加工面の微分干渉顕微鏡写真である。溝形状変更後のラッピングではスラリー濃度 14wt%で変更前の 18wt%と同等の均質な加工面を得ることができた。さらに削除率も 1.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ と向上した。しかし、平面度は 5.3 μm と著しく悪化した。

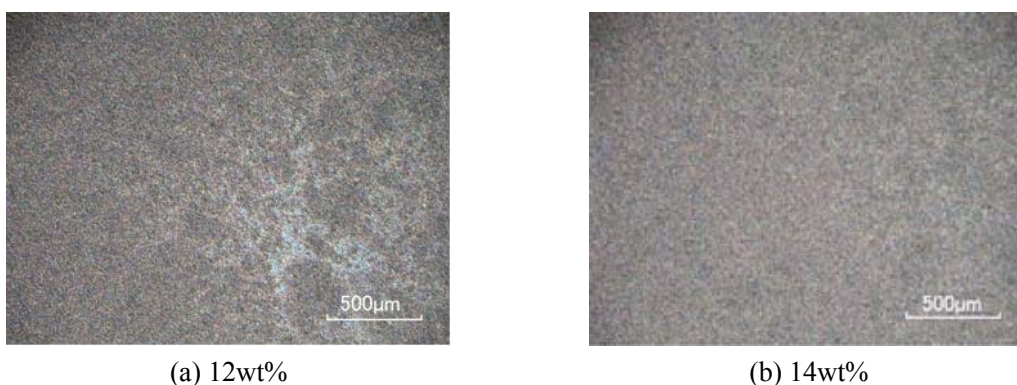


Fig.2.8 Optical micrographs of lapped surface at each slurry density after change of fine groove pattern

2.3.3 ラッピングによる前加工技術のまとめ

ラッピングによる前加工は、14wt%以上という高い濃度のスラリーを使用することで SiC 単結晶の持つ非常に高い弾性回復率に対して有効に働き、均一な加工面が得られることが明らかになった。また、定盤上の溝形状を変更することでスラリー濃度の低減および加工能率の向上が可能であることを明らかにした。しかし、表面粗さは約 65nmRa、平面度は 3 μm 以上であったため、現状では前加工として不十分である。ラップ盤の回転精度などの機械的な改善を行うことで、平面度も高精度に保った前加工が可能になると予想される。

2.4 定圧研削による SiC 単結晶の前加工技術

前節のラッピングによる前加工技術では、表面粗さが 65nmRa 程度であり、SiC 単結晶の前加工技術としては不十分である。本節では、ラッピング以外の定圧加工として定圧研削による前加工を試みた。定圧研削では、通常の平面研削などの定寸研削とは異なり定切込みを伴わないため切残しが存在しない。したがって、SiC 単結晶の持つ非常に高い弾性回復率にも有効であると期待できる。Fig.2.9 に実験装置の模式図を示す。NC 旋盤（株式会社森精機）を定圧研削可能な方式に改造し、ワーク取付け部に砥石を、刃物台には Fig.2.10 に示した定圧荷重装置を製作して取付け、その先端に 5mm×5mm に切断した SiC 単結晶を固定した。使用した砥石はφ150mm の#200、ダイヤモンド集中度 100 のメタルボンドダイヤモンドホイールである。メタルボンドはビトリファイドに比べ砥粒保持力が強く^{25),26)}、研削能率の向上が期待できることから選択した。実験条件は Table 2.4 にまとめる。

Table 2.4 Grinding conditions

wheel	Grain	#200 diamond
	Bond	Cu 80%, Sn 18%, others 2%(Zn, Ni, Co)
	Size	150D 15W 20T
Grinding speed		1000 m/min
Grinding pressure		120 kPa
Oscillation speed		0.1 mm/rev
Swing width		10 mm
Grinding time		1 hr

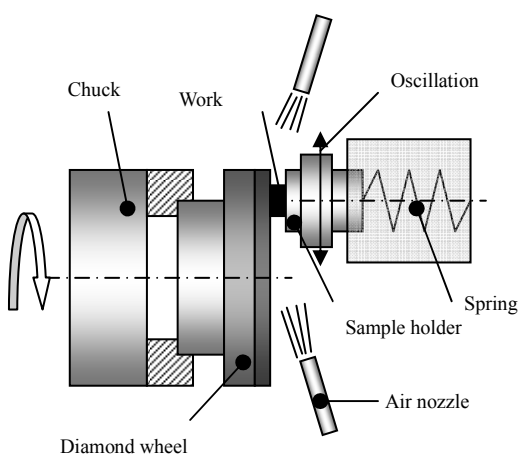


Fig.2.9 Schematic diagram of grinding device

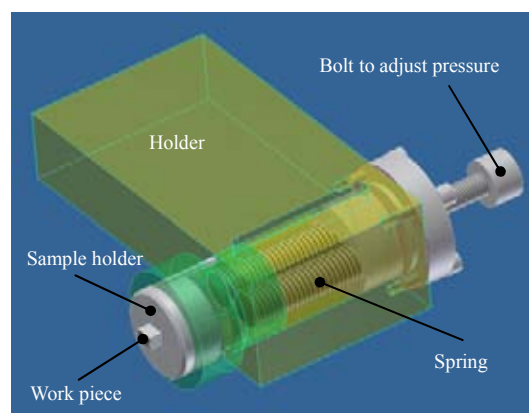
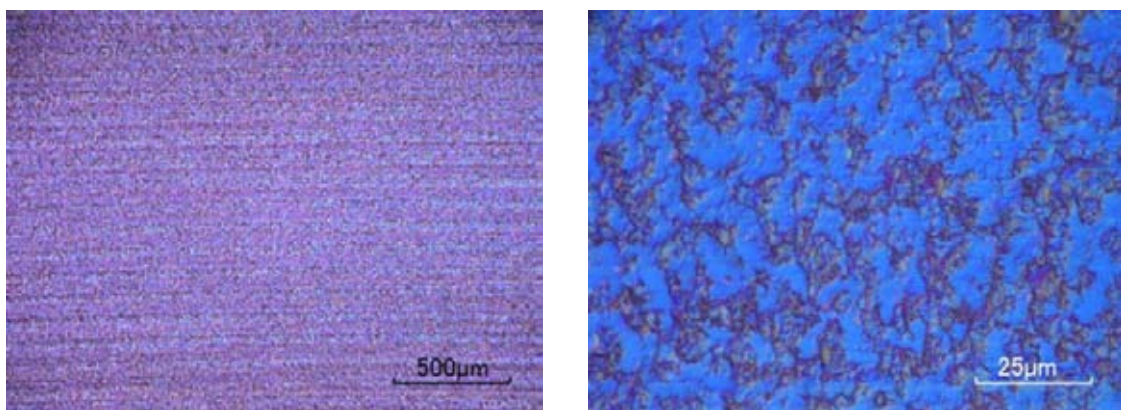


Fig.2.10 3D-CAD image of constant-pressure unit

2.4.1 メタルボンド#200 ダイヤモンドホイールによる定圧研削

Fig.2.11 は、メタルボンド#200 ダイヤモンドホイールを用いて定圧研削を行った試料の加工面の微分干渉顕微鏡写真である。加工面全体が梨地のような均一な研削面になっており、ダイヤモンド砥粒による研削痕が確認できる。この条件での表面粗さは、研削痕に平行に測定して 78.4nmRa、研削痕に垂直に測定して 147.8nmRa であった。これは Fig.2.11(b)からもわかるように、延性領域で砥粒が作用した部分と、切込み量が大きくなることで発生した脆性破壊による被削材除去とが混在しているためである。この脆性破壊は、砥粒突出し高さの不均一による切込み量の大きな砥粒が多数存在すること、また砥粒先端が鋭利であるため接触面積が小さく加工点での実圧力が増大し、2.2 節に示した荷重 30mN を超えたため発生したと考えられる。しかし、削除率は $6.1\mu\text{m}/\text{min}$ と前述のラッピングと比較して非常に高い加工能率を得られたことから、定圧研削は加工能率が高く、SiC 単結晶の前加工として有効であると考えられる。そこで、真実接触面積を増加させることで砥粒 1 個あたりの負荷荷重を減少させ、脆性破壊を伴わない研削を実現する方法として、以下にあげる 2 通りの方法で実験を行った。

- (1) 粒径を小さくすることおよび結合剤をメタルボンドより弾性の高いビトリファイドにすることで砥石自体にクッション性を持たせ、作用砥粒数を増加させる。ビトリファイドボンド#800 ダイヤモンドホイールの使用する。
- (2) 砥石作業面上の砥粒先端二平坦部を形成した目つぶれ状態とすることで接触面積を増加させる。これは、各砥粒の先端高さを揃える効果も有するため、メタルボンド#200 ダイヤモンドホイールの砥粒先端を意図的に摩耗させる。



(a) $\times 50$

(b) $\times 1000$

Fig.2.11 Optical micrographs of ground surface using #200 diamond wheel

2.4.2 ビトリファイドボンド#800 ダイヤモンドホイールによる定圧研削

先の実験によって、ラッピングと同様に定圧研削は SiC 単結晶に対して有効であることがわかった。しかし、一部に脆性破壊が認められ、砥粒 1 個あたりの負荷荷重、押込み量の設定が不十分であった。ここでは平均粒径が約 $80\mu\text{m}$ の#200 砥石に代わり、平均粒径約 $20\mu\text{m}$ である粒度#800 の砥石を使用して定圧研削を行った。平均粒径が小さくなると砥粒密度が増加し、各砥粒間の突出し量のばらつきが低減され、弾性域での研削加工が期待できる。実験条件は Table 2.4 のとおりである。

Fig.2.12 に研削面の微分干渉顕微鏡写真を示す。Fig.2.12 (a)からは Fig.2.11 (a)に非常に酷似した研削面であり、大きな差異は認められない。しかし、高倍率の Fig.2.12 (b)と Fig.2.11(b)を比較すると、脆性破壊による領域が小さくなり、延性的に除去された領域が大きくなっている。この条件における表面粗さは、条痕に平行に測定した場合で 72.3nmRa , 113.6nmRz , 条痕に垂直に測定した場合で 103.0nmRa , 826.0nmRz であった。粒径が小さくなり砥石の弾性が高くなることで作用砥粒数の増加し、砥粒 1 個あたりの負荷荷重が減少し、脆性破壊による材料除去が少なくなったと考えられる。また、このときの削除率は約 $1.2\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

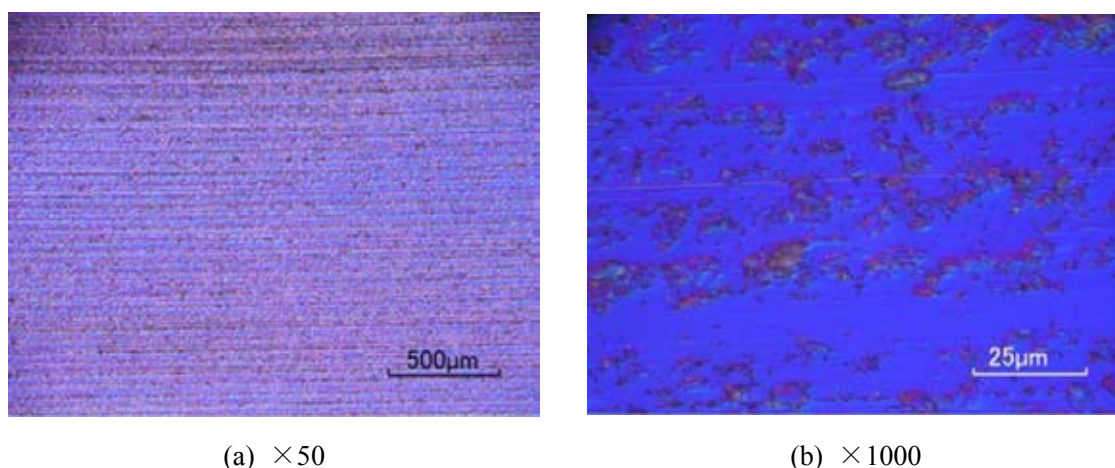


Fig.2.12 Optical micrographs of ground surface using #800 vitrified bonded diamond wheel

2.4.3 目つぶし処理を施したメタルボンド#200 ダイヤモンドホイールによる定圧研削

真実接触面積および作用砥粒数を増加させることで砥粒 1 個あたりの負荷荷重を減少させ、脆性破壊を伴わない研削を実現する 2 つ目の方法として、2.4.1 で使用したメタルボンド#200 ダイヤモンドホイール作業面上の砥粒先端を、高硬度 PCD（多結晶ダイヤモンド）をあらかじめ研削することによって、砥粒切れ刃を揃える前処理を施し、SiC 単結晶の延性モード超平滑研削の実現をはかった。メタルボンドダイヤモンドホイールの砥粒切れ刃をホイールの最外周面にそろえることによって、硬脆材料の延性モード研削が実現できることが報告されている^{27)~30)} Fig.2.13 に使用したダイヤモンドホイールの作業面の微分干渉顕微鏡写真、Fig.2.14 に砥粒ひとつの 3D 形状を示す。それぞれ、(a)は研削に使用する前の砥石作業面、(b)は PCD を長時間研削することで砥粒先端を意図的に摩耗させた砥石の作業面である。PCD 研削前には砥粒先端は平坦になっているものと鋭いものが混在しており、砥粒突出し高さもそろっていない。これに対し PCD 研削による前処理後には、砥粒先端高さがそろい、作用砥粒数も増大し、接触面積が増加していることが確認できる。したがって、研削の際には砥粒ごとの切込み量が一定となるうえ、作用砥粒数の増加により砥

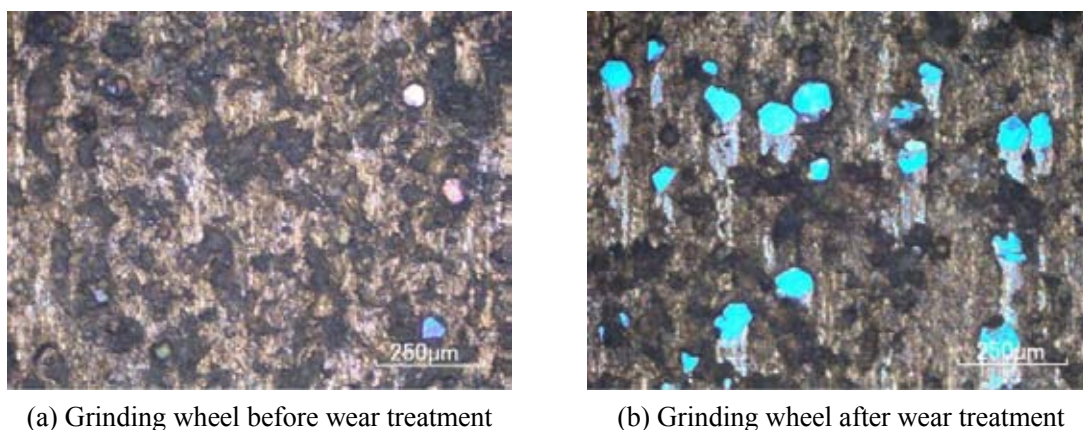


Fig.2.13 Optical micrographs of wheel working surface on diamond wheel

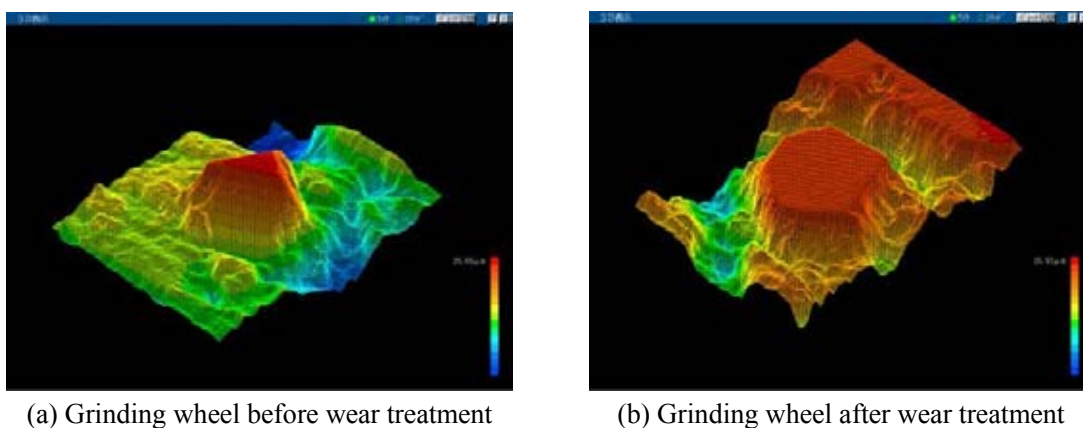


Fig.2.14 3D topographies of a diamond grain on wheel working surface

粒 1 個あたりの負荷荷重および垂直押し込み量は低減され、高精度な材料除去が可能になると期待できる。

定圧研削前後における表面凹凸状態の変化を微分干渉顕微鏡で評価した。Fig.2.15(a)は、定圧研削を行う前の SiC 表面の微分干渉顕微鏡像である。表面上には、比較的大きな表面凹凸の存在が確認できる。一方、Fig.2.15(b)は、定圧研削を行った後の SiC 表面の微分干渉顕微鏡像である。定圧研削による SiC 基板の除去率は $1.6\mu\text{m}/\text{min}$ であった。定圧研削面上には、砥石の回転方向に沿った研削条痕の存在とともに、脆性破壊痕が確認できる。さらに、定圧研削で得られた表面の凹凸を光干渉式粗さ測定機 (Wyko NT-3300, 日本ビーコ) や原子間力顕微鏡 (SPA300+SPI3700, SII ナノテクノロジー) を用いて詳細に評価した。Fig.2.16 は、光干渉式仕上げ面粗さ測定装置で得られた定圧研削面の測定結果である。研削面には明瞭な塑性流動的研削条痕が認められるものの、局所的ではあるが、脆性破壊を伴わない延性モード超平滑研削面 (表面粗さ: 1.04nmRa , 10.6nmRz) が得られた。さらに、 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 領域の表面凹凸を原子間力顕微鏡で測定した結果を Fig.2.17 に示す。Fig.2.17 において、明瞭な研削条痕が認められるが、表面粗さが 0.73nmRa , 8.44nmRz の超平滑研削面が得られた。これらの結果より、砥粒径、集中度、砥粒切れ刃処理などの砥石の最適化や定圧送り機構による力の最適制御がさらに高度化できれば、SiC 単結晶の定圧研削によって、さらなる表面粗さの改善が可能となると考えられる。

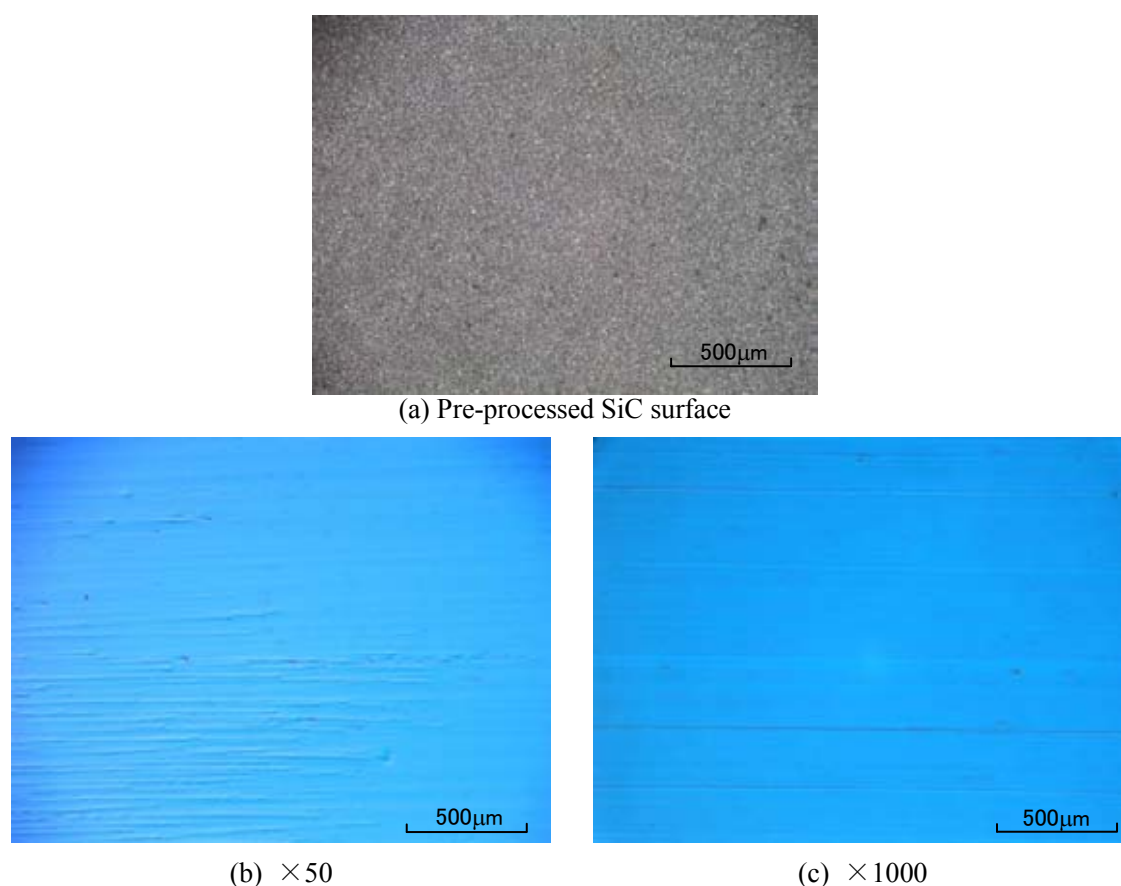


Fig.2.15 Optical micrographs of ground surface using #800 vitrified bonded diamond wheel

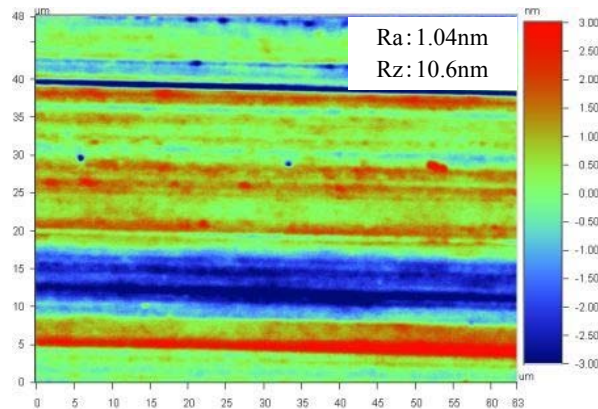


Fig.2.16 Optical inrterferometric image of constant-pressure grinding SiC surface

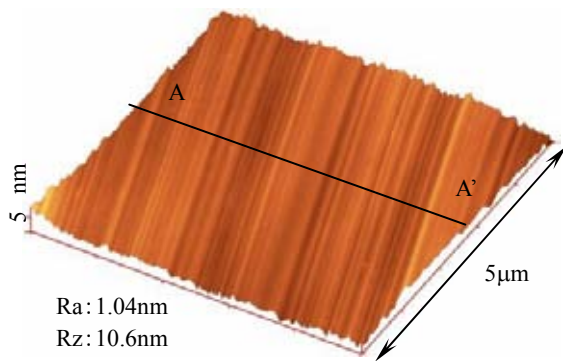


Fig.2.17 AFM image of constant-pressure grinding SiC surface

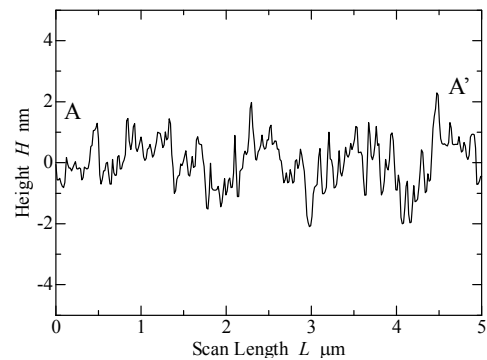


Fig.2.18 Cross-sectional profile of straight line shown in Fig.2.17

2.4.4 定圧研削による前加工技術のまとめ

SiC 基板の前加工として定圧研削による鏡面加工を行った結果、メタルボンド#200 ダイヤモンドホイール作業面上の砥粒先端を揃える前処理を施すことで、SiC 単結晶の鏡面加工が可能になることを明らかにした。広領域においては、脆性破壊痕の存在が確認されたが、狭領域においては、良好な延性モード研削面が得られた。特に、原子間力顕微鏡による定圧研削面を評価した結果、表面粗さが 0.73nmRa 、 8.44nmRz の超平滑研削面が得られ、SiC 単結晶の延性モード研削が実現できた。

これらの結果より、砥粒径、集中度、砥粒切れ刃処理などの砥石の最適化や定圧送り機構による力の最適制御がさらに高度化できれば、SiC 単結晶の定圧研削によって、さらなる表面粗さの改善が可能となると考えられる。

2.5 本章のまとめ

単結晶 SiC 基板の前加工技術の開発を目的として、あらかじめダイナミック微小硬度計による変形特性の評価を行い、ラッピングおよび定圧研削による加工を検討した。以下に得られた成果をまとめる。

- (1) 極めて硬く脆い性質を有する SiC 単結晶に対して高精度な加工を行うためには、被削材となる SiC 単結晶の機械特性を把握する必要がある。そこで、ダイナミックマイクロビッカース高度計を使用した変形破壊と癖の評価を行ったところ、負荷荷重が 30mN を超えるとダイヤモンド圧子の押込みによる圧痕周辺にマイクロクラックが発生することがわかった。その際の圧子の垂直押込み量は $0.15\mu\text{m}$ であり、脆性破壊によるクラックのない高品質な前加工面を得るためには、負荷荷重 30mN 以下、垂直押込み量 $0.15\mu\text{m}$ 以下という領域内で加工する必要があることを明らかにした。
- (2) ダイヤモンド圧子押込み私権によって得られた SiC 単結晶の変形特性から、定圧下での加工が有効であると考え、ラッピングによる加工を行った。その結果、試料全面で均質な面を得るためには、14wt%以上という高い濃度のスラリーを使用する必要があることがわかった。また、表面粗さは約 65nmRa と粗く、SiC 単結晶の前加工としてラッピングによる加工を行うには、現状では問題が多く、残された課題は多い。
- (3) 定圧下の加工法としてラッピングとは別の方法である定圧研削による SiC 単結晶の加工を試みたところ、メタルボンド#200 ダイヤモンドホイール作業面上の砥粒先端を揃える前処理を施すことで、SiC 単結晶の鏡面加工が可能になることを明らかにした。広領域においては、脆性破壊痕の存在が確認されたが、狭領域においては、良好な延性モード研削面が得られた。特に、原子間力顕微鏡による定圧研削面を評価した結果、表面粗さが 0.73nmRa, 8.44nmRz の超平滑研削面が得られ、SiC 単結晶の延性モード研削が実現可能であることを明らかにした。この結果より、砥粒径、集中度、砥粒切れ刃処理などの砥石の最適化や定圧送り機構による力の最適制御法をさらに高度化できれば、SiC 単結晶の定圧研削によって、さらなる表面粗さの改善が可能となると考えられる。

第3章 紫外光支援超精密研磨による単結晶 SiC 基板の鏡面加工技術

3.1 はじめに

一般的に、半導体基板の最終工程では、コロイダルシリカ等を用いたケミカルメカニカルポリッシング (CMP) が複数回行われて最終的に仕上げられており、基板製造にかなりの時間やコストを要している。また、これらの工程を経て製造された SiC 基板表面上には研磨痕や加工変質層が残留しており、エピタキシャル成長用基板として十分な精度の表面を得ることは難しい。このため、加工表面上にダメージのない超平坦 SiC 基板表面を作製可能な新しい加工プロセスの開発が求められている。

現在、加工表面上にダメージのない超平坦面を形成するために、コロイダルシリカベースの研磨剤に過酸化水素水や次亜塩素酸などの酸化剤を加えて加工能率の向上を図る試みや、白金金属板をフッ化水素酸溶液中において利用した SiC 基板の新しい平坦化加工法など多くの研究が試みられ、原子レベルで平坦な表面を得られることが報告されている^{6),7),31)~33)}。しかしながら、これらの加工技術にも技術的課題が残っている。

このような中、筆者らの研究室では、加工表面上にダメージを与えることなく高能率に超平坦 SiC 基板表面を作製することを目的に、紫外光による光化学反応を利用した新しい加工法を提案・開発した。本手法は、被加工物表面上に紫外光を直接照射することで、ドライ環境で被加工物表面の最表面部を酸化させ、その酸化された領域をより効率的に除去することが大きな特徴である。

3.2 光化学の概要と応用

本節では、本研究の新しい研磨因子として加える光の理解のため、通常の光の全般的な性質から光による化学反応までを述べる。

光化学は光を吸収した物質の化学反応、または化学反応の結果に基づくさまざまな現象などを研究する分野である。このような光化学の反応は、植物の光合成や光による染料およびペイントの退色などのように自然環境にも見られ、われわれにとって身近な反応でもある。さらに、光の応用は産業的にも幅広く、例えば、フラット・パネルディスプレイの蛍光体および半導体の欠かせない工程であるリソグラフィ工程がその例である。

光の特性としては電磁波の性質を持ち、同時に粒子の性質も有する。このような特徴は、電子も同様であるが、電子は質量が有するので、質量を持たない光とは異なる。光を粒子として考えた場合は、光子 (もしくは光量子) と呼び、電磁波としての性質は波長および周波数、エネルギー、そして偏光と位相がある。波長による分類は多く知られており、それぞれ広く応用されている。

波長および周波数に対する光のエネルギーの大きさの関係を弾丸に例えると、弾丸の速

度が同等である場合、そのエネルギーは弾丸の大きさに依存する。光の波長は弾丸の質量に相当する。大きな弾丸の方が、破壊力が大きくなることと同様に、波長の短い光の光子 1 つのエネルギーは大きくなる。一方、小さい弾丸でも多数放つことで全体としてのエネルギーは大きくなる。振幅はこの弾丸の数に相当する。大きな弾丸が少しの場合と、小さな弾丸がたくさんの場合では合計の破壊エネルギーは同じでも、破壊の仕方は異なる³⁴⁾。

光の現象としては、透過、反射、屈折および吸収という 4 つの現象を有する。このような特徴はさまざまな分野で活用されており、分析装置などのほとんどが光の現象を応用するといっても過言ではない。

光化学の基礎的な理論に触れてみる。光化学には第 1 法則 (Grotthus-Draper の法則) および第 2 法則 (Stark-Einstein の法則) が存在する。光化学の第 1 法則は「入射された光の内、物質に吸収された光だけが光化学反応を起こす」ということである。また、第 2 法則は「光の吸収は常に光子を単位にして行われ、常に分子または原子が一個の光子を吸収して光反応が起こる」ことを示している。この第 2 法則は Einstein の光子説により、光のエネルギーは

$$E = h\nu \quad (3.1)$$

のような関係になる。ここで h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$) であり、 ν は光の振動数を示す。さらにドブロイの式は、以下の式である。

$$P = h/\lambda \quad (3.2)$$

ここで P は運動量、 λ は波長、そして h はプランク定数を示す。これらの式からは光の振動数が大きいほどエネルギーは高く、波長が短いほど運動量は大きくなることがわかる。

一方、実際の光化学反応は 100% の確立で起これず、光を吸収した物質の一部のみに影響を与えるため、反応分子および反応原子の数は吸収された光子よりも少なくなる場合が多い。このような関係は式 3.3 から計算ができる。

$$\text{量子収率} = (\text{反応を行った分子数}) / (\text{吸収された光子数}) \quad (3.3)$$

光化学反応には光の粒子性が多く関与しており、光子が持つ大きなエネルギーに起因する。Table 3.1 に紫外光、可視光線および赤外線 の性質を示す³⁵⁾。紫外光の波長領域は 400~200nm であり、この領域のエネルギーは 71.5~143.0kcal/mol に相当する。分子の結合のエネルギーは数十~百数十 kcal/mol であるため、この紫外光の化学作用の強さが想像できる。さらに、Table 3.1 には示していないが、200nm より短い波長の光である真空紫外光 (VUV: Vacuum Ultraviolet) の領域では、化学作用の強さがより鮮明である³⁶⁾。これらの光のエネル

Table 3.1 さまざまな光（電磁波）の性質

名称	波長 (λ)	波数	エネルギー	振動数 (ν)	分光学的手法	
	nm	cm^{-1}	kcal/mole	sec^{-1}		
紫外光	200	50,000	143.0	15×10^{15}	電子スペクトル (電子遷移に伴う 吸収と発光)	
	300	33,333	95.3	1.0×10^{15}		
可視光	400	25,000	71.5	7.5×10^{14}		
	500	20,000	57.2	6.0×10^{14}		
	600	16,666	47.7	5.0×10^{14}		
	700	14,286	40.8	4.2×10^{14}		
赤外光	1,000	10,000	28.6	3×10^{14}		振動スペクトル
	5,000	2,000	5.8	6×10^{13}		
	10,000	1,000	2.86	3×10^{13}		

ギーはより分かりやすく、熱のエネルギーに変換して比較ができる。分子または固体の場合、電子をより高いエネルギー準位に励起させると、温度 T ではボルツマン定数 k ($=1.3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) を用い、 $E = kT$ の熱のエネルギーが関与する。このエネルギーでは 0°C で 0.024eV 、 1000°C においても高々 0.11eV にしかならない。一方、 400nm の光子が持つエネルギーは、熱のエネルギーに換算すると $36,000^\circ\text{C}$ に相当することになる。これらのことから、光のエネルギーをうまく化学反応に応用できれば、熱反応だけでは困難な化学反応を容易に進行させることも可能となると推定できる。また、光化学反応の他の大きな特徴としては、エネルギーの選択性である。これは対象物質により、さまざまな波長の領域の光を応用できることである。

このようなことから、本研究ではより強力なエネルギーを持った紫外光を応用する。通常、紫外光は次のように3つに分類する。

- I) 320～400nm : UV-A, 長波長紫外光
- II) 280～320nm : UV-B, 中波長紫外光
- II) 280～200nm : UV-C, 短波長紫外光

一般に光を吸収して高いエネルギー状態になった分子は、エネルギーの状態に従って、イオン化や蛍光および他の分子との衝突など多様な過程を通じて安定化する。実際に日常生活でよく見られる蛍光灯や PDP などがその例である。さらに、近年よく耳にする光触媒も、このような光化学反応を応用する技術であると言える。

3.3 本研究における単結晶 SiC 基板の加工モデル

硬度が高く、熱的・化学的に極めて安定な SiC 単結晶にダメージを与えることなく、原子レベルで高能率に加工を行うためには、機械的作用のみによる加工では不可能である。これは SiC が持つ結合距離の短い共有結合などがその原因とされる。このような硬質の材料には、多様な研磨加工技術のうち MCP (メカノケミカルポリッシング) が適しているとされる。一般的に MCP および CMP のような鏡面研磨加工法の共通点は、2つの作用によって加工が進行することであり、その最初が表面を改質することである。MCP は表面改質のエネルギー源として機械的な作用を用いる。機械的なエネルギー源としてはパッドおよび砥粒によって基板上に圧力を加え、その圧力により基板上の接触点が高圧・高温になる。この現象によって表面が通常より反応しやすくなり、表面の改質と同時に研磨加工が進めるとされる。しかしながら、MCP は長時間に達する研磨加工時間が大きな課題となっている。本研究では、紫外光による化学反応を利用した SiC 基板の新しい加工法を提案・開発した。この紫外光支援研磨の加工原理は、以下のように考えられる。

まず、Si-C の結合を解離するための光のエネルギーを示す。6H-SiC のバンドギャップは Table 1.1 で示したように 3.0eV である。また、 $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、 $1\text{eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ 、光速 $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$ を、次式に示す光のエネルギー式に代入することで、バンドギャップに相当する理論的な波長 (λ) が求められる。

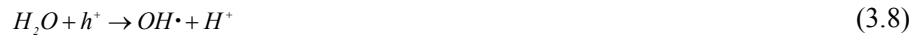
$$E = (h \times c) / \lambda \quad (3.4)$$

計算による理論値の波長 (λ) は約 413.28nm を示す。この計算値から Si-C の結合の解離のためには約 413nm 以下の波長の光が必要であることがわかる。実際にこのようなエネルギーを加える時にどのような現象が発生するかを予想して述べる。

まず、SiC に計算値の波長 (< 413nm) の光を照射すると表面が励起され、電子と正孔が生成される。(化学反応式 3.5)



このように一瞬生成された電子およびホールは、通常反応に参加せずに受け入れたエネルギーを熱に発して再結合する。しかしながら、連続的な光の照射の場合はこれらの電子およびホールが基板上に連続的に生じ、反応に参加する確率を上げると考えられる。この電子とホールが反応に参加した場合、電子は大気中の酸素、ホールは大気中の水分と化学的な反応を起こし、非常に酸化力の強いヒドロキシルラジカル ($\text{OH}\cdot$) や原子状酸素が生成される。(化学反応式 3.6–3.8)



これらの非常に反応性の高い化学種と SiC 表面が化学的に作用し、母材である SiC より軟質な酸化膜が SiC 表面上に形成される。(化学反応式 3.9)



そして、形成された酸化膜 (SiO₂) が化学的機械的に除去されることによって SiC 基板の加工が進行する。

本章では、以上のような紫外光支援研磨によって単結晶 SiC 基板の鏡面加工の実現を目指す。

3.4 紫外光の有効性の検証

本研究の光化学反応による研磨加工を行う前に、単結晶 SiC 基板の吸収特性を調べる。SiC 基板の吸収端の理論値は前節で示したように式 3.4 から算出された 413nm である。実際に研磨前の試料を持ち、透過率および反射率を紫外可視分光光度計により分析する。Fig.3.1 にそのスペクトルを示す。(a)に示した透過率曲線によると、430nm 付近から吸光をはじめ、400nm の前で透過率は約 0.1%になる。(b)に示した反射率測定は、試料の後ろ側にアルミニウムミラーの有無による 2 つの方法で分析した。紫外光領域の情報が可視光線の領域より重要となる。紫外光領域では、鏡の有無にかかわらず重なる結果を示しており、25%前後の光が反射することが明らかになる。このような結果は、照射される紫外光を 100%とすると、相対的 25%の光は表面で反射され、実際の SiC 基板に影響を及ぼす紫外光は 75%であることを示す。本研究の光化学反応の応用のためには、反射率および透過率が低いことが望ましい。Fig.3.1 の結果によると、400nm 以下の付近の波長の光がもっとも有効であると考えられる。本研究では、Fig.3.2 に示した強度分布を示す紫外光源使用するため、試料に対して有効に作用すると考えられる。実際に SiC 表面に紫外光を照射し、その表面の化学結合状態を X 線光電子分光法 (XPS) によって測定した。SiC に関する特徴がはっきりと現れる Si2p 軌道周辺のスペクトルのスペクトルを Fig.3.3 に示す。SiC 基板表面上への紫外光照射時間は 1 時間である。Si-C の結合に起因するピークは 100.8eV, Si-O₂ の結合に起因するピークが 103.6eV 付近に現れることが知られている³⁷⁾。紫外光照射前の基板の XPS スペクトルには、Si-O₂ 結合に起因するスペクトルがわずかであったのに対して、紫外光照射後の基板のスペクトルには、Si-O₂ 結合に起因するピークがはっきりと確認できた。このことは、SiC 基板上に紫外光が照射されると基板上に酸化膜 (SiO₂) が形成されることを意味しており、3.2 節で示した原理による紫外光支援研磨が SiC 基板の加工に対して適用できることを裏付けている。

以上、SiC 基板が有する紫外光に対する分光特性を明らかにした。以下にはこのような光のエネルギーを応用し、SiC 基板の研磨加工を行う。

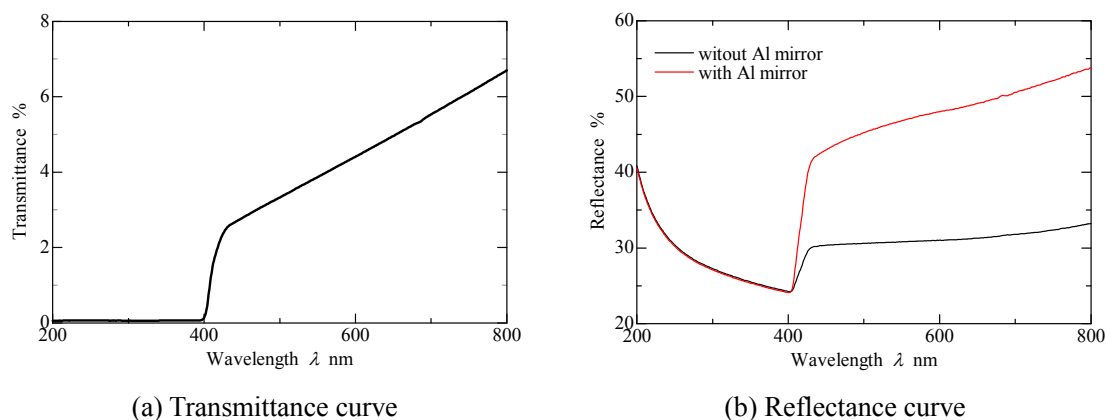


Fig.3.1 Absorption characteristics of SiC

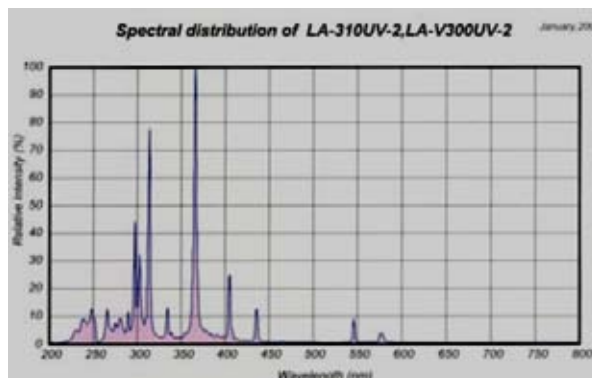


Fig.3.2 Spectral distribution of ultraviolet source

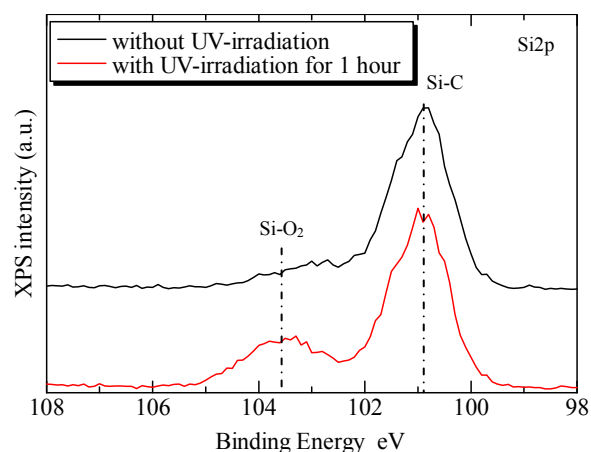


Fig.3.3 XPS Si2p spectrum of the SiC surface before and after ultraviolet irradiation

3.5 紫外光支援研磨の実験方法

Fig.3.4 に、紫外光支援研磨を実現するために製作した横型研磨装置の模式図を示す。本装置は、紫外光を透過させた合成石英定盤に SiC 基板を任意荷重で押しつけながら、定盤側、基板側を回転させることによって加工できる構成になっている。定盤には紫外光透過率が 90 パーセント以上の合成石英を使用し、紫外光は石英定盤の裏側から加工点に直接供給できるように配置されている。また、合成石英定盤のサイズは、直径 50mm であり、加工時に SiC 基板と接触する側の定盤面は、あらかじめハンドラップ処理を施し、ピッチ 100 μ m、深さ 30 μ m の格子溝を形成し、そこに粒子が保持されるように塗付して使用した。Fig.3.5 に定盤表面の溝形状の光学顕微鏡写真およびレーザー顕微鏡写真を示す。Table 3.2 は、紫外光支援研磨の実験条件である。基板側を 750rpm、石英定盤側を 625rpm で回転させて 30 分間の加工を行った。

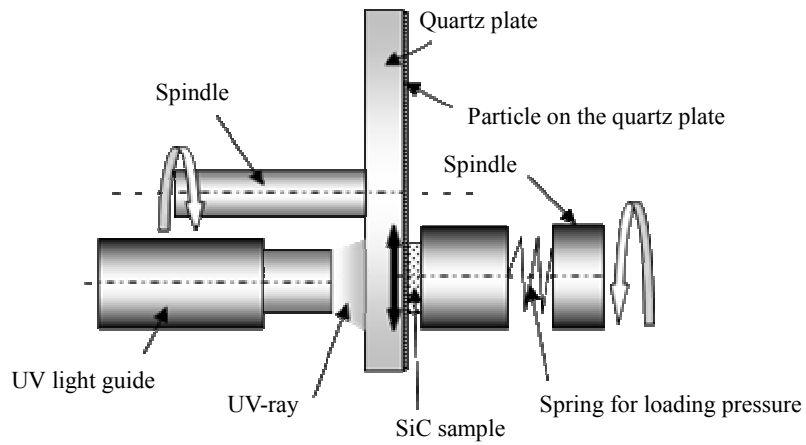
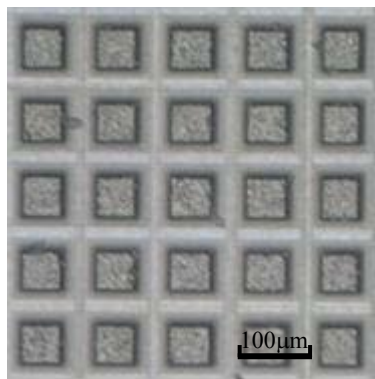
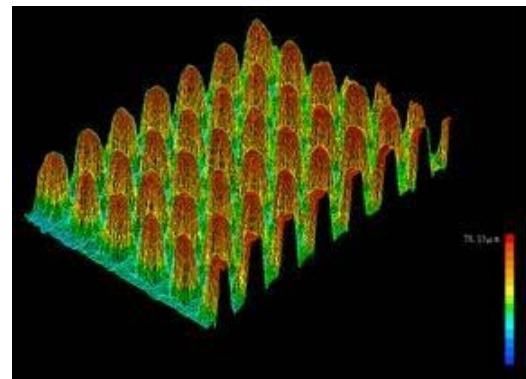


Fig.3.4 Schematic diagram of the polishing apparatus



(a) Optical micrograph image



(b) 3D image by laser microscope

Fig.3.5 Shape of micro grooves on quartz plate

Table 3.2 Experimental conditions of UV assisted polishing

Polishing pressure		120 kPa
Rotating speed	Sample holder	750 rpm
	plate	625 rpm
Polishing time		30 min
Oscillation length		6 mm
Sample size		5×5×t1.2 mm
Wavelength of ultraviolet radiation		240~400 nm
Irradiation power of ultraviolet radiation		3.5 W/cm ²

加工用のサンプルは、塩ビ定盤による $1\mu\text{m}$ ダイヤモンドスラリーを使用したポリシングによって、表面粗さを 1nmRa にそろえた $6\text{H-SiC}(0001)$ を用い、C 終端面に比べて研磨能率が低いとされる Si 終端面を選択した。Fig.3.6 に基準面となる SiC 単結晶のダイヤモンドポリシング面の光干渉式粗さ測定装置(Wyko NT-3300, 日本ビーコ株式会社)による測定結果を示す。ダイヤモンド粒子によるスクラッチが多数発生しており、機械的な材料除去加工であることが確認できる。

また、基準面の化学組成成分を XPS で測定し、特徴がはっきりと現れる Si2p 軌道周辺のスペクトルを Fig.3.7 に示す。 100.8eV の束縛エネルギーは、Si-C の化学的な結合を示す。また、 $102\sim 104\text{eV}$ にかけてピークがブロードに表れている。これは、加工面の結晶構造がダイヤモンドによる機械的作用のため乱れ、非晶質になっているものと考えられる。このダイヤモンド粒子によるポリシング面を基準面として、以下の研磨面に対する比較を行っていく。

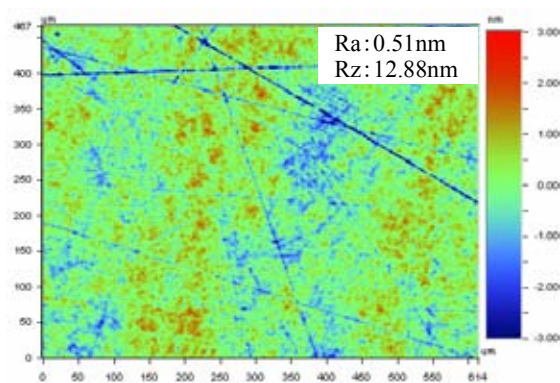


Fig.3.6 Optical interferometric image of diamond polishing surface

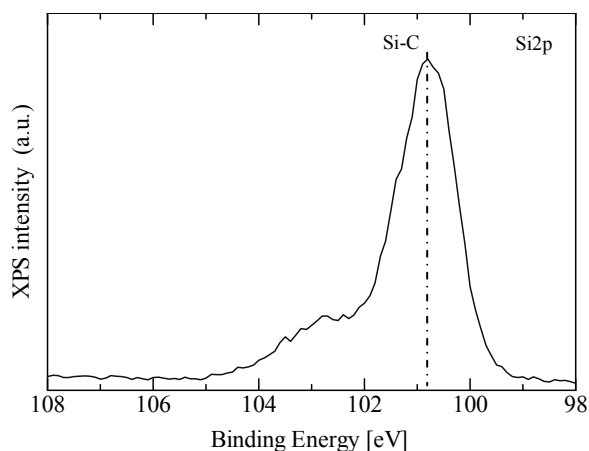
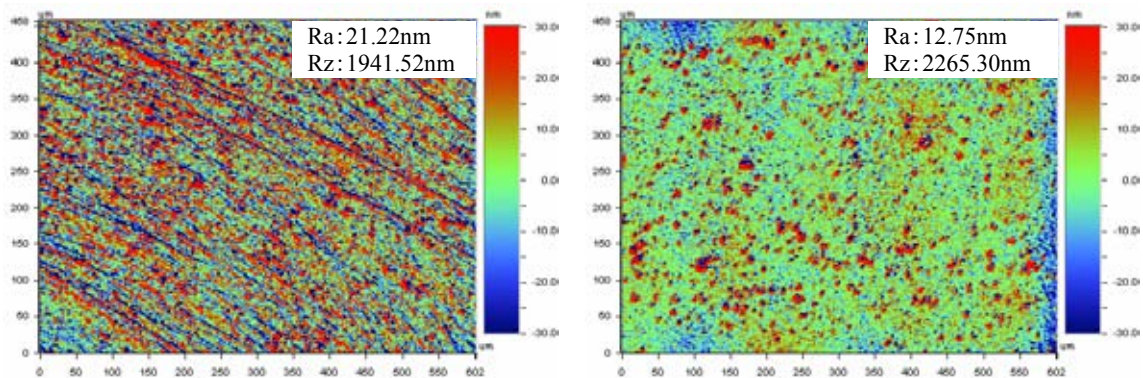


Fig.3.7 XPS Si2p spectrum of diamond polishing surface

3.6 粒子を使用しない石英定盤のみによる SiC 単結晶の研磨特性

紫外光照射による光化学反応を応用した超精密研磨を行うにあたり、SiC の研磨に対する紫外光照射の有効性を確認するため、まず石英定盤のみで粒子を使用せずに研磨実験を行った。これにより、粒子の影響を完全に除外し、紫外光による研磨状態の違いについて比較する。実験条件は Table 3.2 のとおりである。

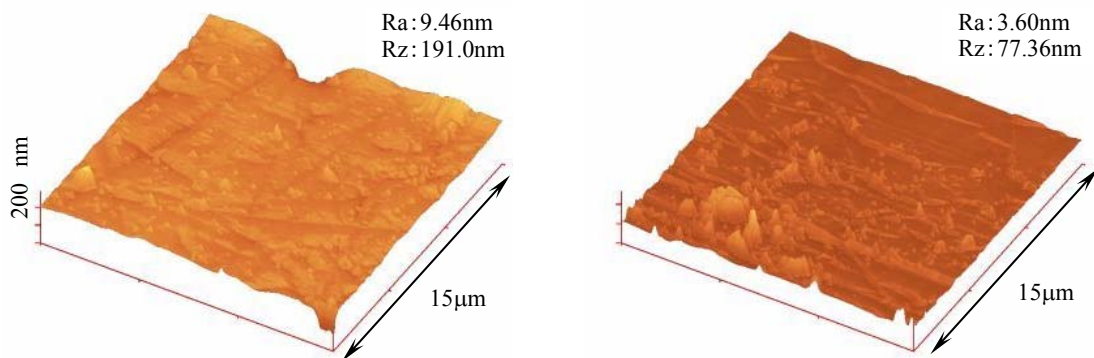
Fig.3.8 に石英定盤で研磨した SiC 表面の WYKO 測定画像を示す。(a)の紫外光照射なしで研磨した場合には、多数のスクラッチが認められる。これは、石英定盤との接触部においてメカノケミカル効果が生じて軟化した SiC 表面に、石英および SiC の細かい破片が機械的な除去を行ったことを示している。これに対して(b)の紫外光照射下で研磨を行った場合には、スクラッチの大部分は除去されている。これは、紫外光照射による化学的な作用が重畳されることで SiC 表面が軟質な酸化物に改質され、材料除去が比較的容易に行えた結果、スクラッチが除去されたと考えられる。しかし、表面粗さの低減は確認できなかった。また、Rz が $2.27\mu\text{m}$ と Ra の 200 倍近い値となっている。これは、紫外光支援研磨中における石英定盤表面と SiC 基板との二固体間の接触状態が大きく影響していると考えられる。すなわち、加工中において、石英定盤の表面凸部が SiC 基板と接触した際に、局所的な圧力増加によって脆性的な材料除去が進行し、Fig.3.8 に見られる深い傷が発生し、その周辺に突起のような付着物が存在するためと推察される。Fig.3.9 に AFM 測定画像を示す。Fig.3.8 とは異なり、紫外光照射下での研磨面にもスクラッチ痕が確認できる。ただし、表面粗さの値は紫外光照射によって 2 分の 1 程度に抑えられている。紫外光照射が SiC 単結晶の研磨に対して有利に作用することを確認した。また、粒子なしの状態でも紫外光が削除率に及ぼす効果について検証した。削除率を比較した結果を Fig.3.10 に示す。削除率は、SiC 表面にダイシングマシン(A-WD-100A, 株式会社東京精密)によって幅 $50\mu\text{m}$ の溝を作成し、研磨前後で溝深さの減少値をレーザ顕微鏡(VK-8500, 株式会社キーエンス)によって測定した。図中の値は 4 箇所での測定値の平均値であり、測定精度は $0.013\mu\text{m/hr}$ 程度である。実験の結果、紫外光照射なしの場合では 1 時間に $0.07\mu\text{m}$ とまったく加工されていない。それに対し紫外光照射下では、1 時間に $0.76\mu\text{m}$ と 10 倍以上の削除率が得られ、紫外光による光化学反応により酸化膜の生成が促進され、加工能率が向上することを明らかにした。



(a) Without UV-irradiation

(b) Under UV-irradiation

Fig.3.8 Optical interferometric images of polished SiC surface



(a) Without UV-irradiation

(b) Under UV-irradiation

Fig.3.9 AFM images of polished SiC surface

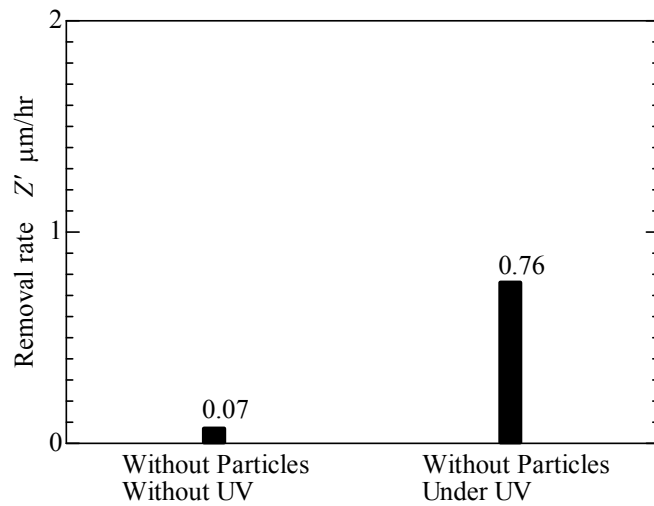


Fig.3.10 Effect of the removal rate comparing with or without UV-irradiation

SiC 基板の加工において、研磨面化学結合状態から紫外光の効果を検証するため、XPS を使用して評価を行った。その結果を Fig.3.11 に示す。紫外光照射なしでの研磨面にはほとんど酸化物のピークが現れていない。Fig.3.10 でまったく加工が行われていなかったことから、紫外光照射なしでの研磨では SiC 表面に酸化膜が形成されないといえる。紫外光照射下での研磨面では、100.8eV の Si-C 結合を示すピークが紫外線照射により相対的に小さくなり、105eV 付近の酸化物のピークが高くなっている。これは紫外線照射下での研磨面に SiC より Si 酸化種が相対的に多く存在することを示している。つまり、紫外光照射下での研磨面には酸化物が非常に多く残留している。そこで、SiC 単結晶と石英定盤との間に粒子を介することで砥粒として作用し、酸化物の除去が効率的に行われることを期待して以下の 4 種類の粒子を使用し、最適な粒子を決定した。

- ・ 酸化チタン (TiO₂) : 光触媒の代表例であり、紫外光による光触媒作用によって SiC 表面の酸化が促進されることが期待できる。
- ・ ジルコニア (ZrO₂) : TiO₂ 同様に光触媒の代表例。TiO₂ より触媒作用は小さく、硬度が高いため切削性に優れ、削除率の向上が期待できる。
- ・ シリカ (SiO₂) : 半導体基板の研磨剤として一般的に使用されている。
- ・ 酸化セリウム (CeO₂) : ガラス(成分は主に SiO₂)の研磨剤として知られ、SiC 表面上に形成する酸化膜(SiO₂)を効率的に除去できることが予想される。

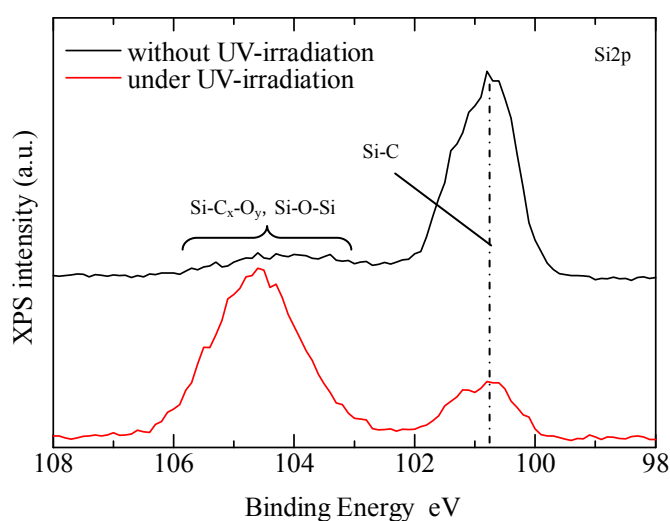


Fig.3.11 XPS Si2p spectrum of polished surface without particles

3.7 SiC 単結晶の紫外光支援研磨に有効な粒子の選定

前節の結果を踏まえ、粒子を使用することで SiC 表面上に形成された酸化物を効率的に除去されることを期待し、TiO₂、ZrO₂、SiO₂そして CeO₂の4種類の粒子を使用して紫外光支援研磨を行った。石英定盤上への各種砥粒の固定は、20wt%のスラリーを作成し、石英定盤表面に形成した微細溝内に塗布・乾燥することによって実現した。それぞれの粒子のヌープ硬度は、TiO₂が860kgf/mm²、ZrO₂が1250kgf/mm²、SiO₂が820kgf/mm²、CeO₂が800kgf/mm²であり、SiCは2450 kgf/mm²である。

TiO₂を用いて紫外光支援研磨加工を行った SiC 単結晶表面の光干渉式粗さ測定装置(Wyko NT-3300, 日本ビーコ株式会社)による測定結果を Fig.3.12(a)に示す。研磨面には非常に大きな凹凸が存在している。スクラッチ状の傷は認められず、脆性破壊痕のような欠陥が主となっている。しかし、SiC と TiO₂には3倍近くの硬度差があるため、脆性破壊によって Fig.3.12(a)のような深い傷が生じたとは考えにくい。したがって、TiO₂の非常に強力な光触媒作用による化学的な作用が表面を悪化させたと考えられる。Fig.3.12(b)は ZrO₂を用いて紫外光支援研磨加工を行った SiC 単結晶表面の WYKO による測定結果である。ZrO₂による研磨面には多数のスクラッチ状の傷が発生している。しかし、これらの傷はすべて凸状であり、砥粒の切削作用で発生したものではないことがわかる。ZrO₂も光触媒作用を有することから、SiC 表面上の通過した ZrO₂ 粒子によって局部的に酸化され、凸状の傷が発生した可能性がある。Fig.3.12(c)は SiO₂を用いて紫外光支援研磨加工を行った SiC 単結晶表面の WYKO による測定結果である。SiO₂を使用した場合、多数のスクラッチが発生しており、機械的材料除去が主となる加工であることがわかる。Fig.3.12(d)は CeO₂を用いて紫外光支援研磨加工を行った SiC 単結晶表面の WYKO による測定結果である。Fig.3.12(a)~(c)とは異なり、非常に平滑な研磨面が得られていることがわかる。比較的軟質な CeO₂粒子によるメカノケミカル作用によって、SiC 表面に大きな傷が発生することなく、加工が行われたと考えられる。以上の研磨面性状に関する結果からは、SiC 単結晶の紫外光支援研磨には CeO₂が適していることを確認した。

つづいて、削除率の観点から最適な砥粒の種類を選定した。削除率を比較した結果を Fig.3.13 に示す。削除率測定方法は、3 節の方法と同様である。実験の結果、削除率においても CeO₂がもっとも高くなった。これは、紫外光による酸化反応および CeO₂の触媒作用による酸化反応と、CeO₂による酸化膜(SiO₂)の除去が効率的に行われた結果であると考えられる。

以上の結果より、研磨面性状および削除率のどちらにおいても、SiC 単結晶の紫外光支援研磨には CeO₂粒子が適していることを明らかにした。

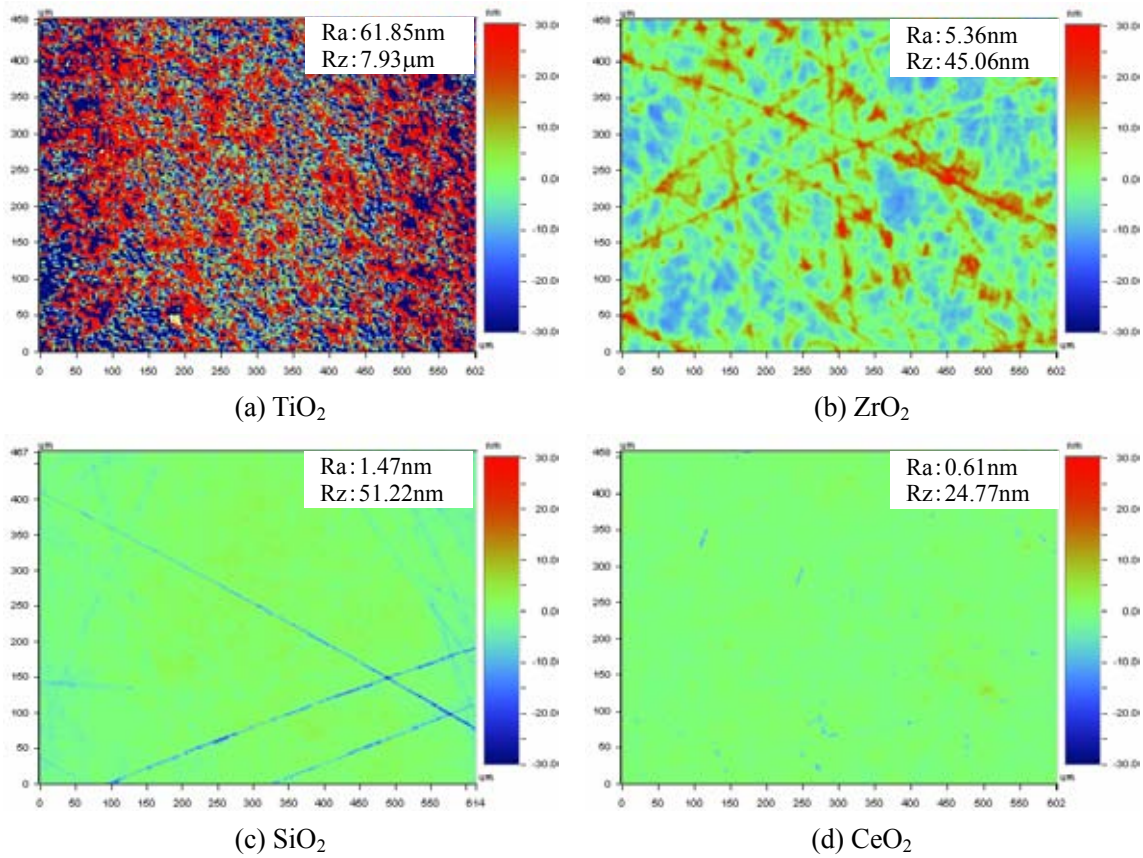


Fig.3.12 Optical interferometric images of polished SiC surface using various particles

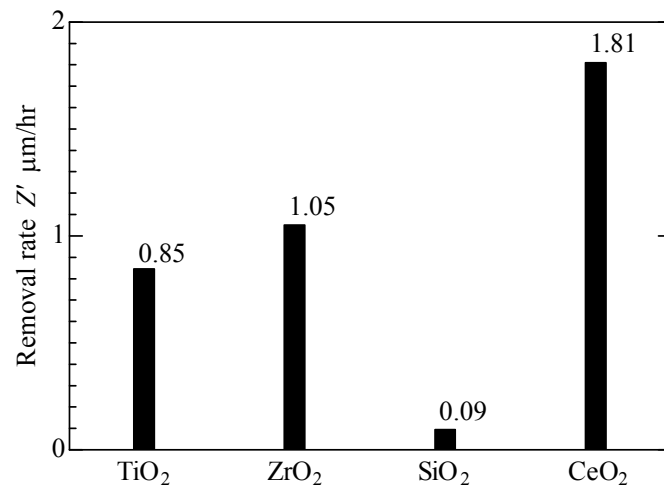


Fig.3.13 Effect of the removal rate by kind of particles

3.8 石英定盤の最適化

3.8.1 石英定盤の表面粗さの最適化

前節の結果より、SiC 単結晶の紫外光支援加工に CeO₂ 粒子を使用することで、表面粗さ 1nmRa 以下の鏡面が得られることがわかった。本節では、加工に使用する石英定盤表面の状態が研磨面に与える影響について調査し、SiC 単結晶の研磨に最適な定盤表面を決定したので報告する。

石英定盤表面の状態を最適化するにあたり、まず、定盤上の微小柱先端の表面粗さに着目した。表面粗さを変更することで、SiC 単結晶と実際に接触する石英と CeO₂ 粒子の割合が変化し、研磨面に何らかの影響を与えられられる。石英定盤の最適条件を決定するにあたり、石英定盤の前処理としてハンドラップを行う際に BC#320, GC#800, GC#800, GC#2000, GC#4000, GC#8000 の 4 種類の砥粒を使用することで石英定盤表面の粗さを変化させ、研磨後の SiC 表面に及ぼす影響について比較を行った。この表面粗さの異なる 4 種類の石英定盤をそれぞれ石英定盤 A, B, C, D, E, F とする。実験条件は、研磨面に生じた傷の比較を容易にするため SiC 側のスピンドルを固定し、石英定盤側のスピンドルのみを回転させて研磨加工を行った。その他の条件は Table 3.2 と同様である。

それぞれの砥粒によるハンドラップを施した石英定盤の表面粗さを Table 3.3 に示す。この結果より、ハンドラップに使用した砥粒が細くなるほど石英定盤の表面は平滑になっていることがわかる。これらの石英定盤を使用して紫外光支援研磨を行い、SiC 単結晶の研磨面性状を WYKO によって評価した。その結果を Fig.3.14 に示す。ハンドラップに使用する砥粒の粒度番号が大きく平均粒径が小さくなるにつれて、SiC 表面に形成される条痕が浅くなる傾向にあることがわかる。しかし、GC#4000 を使用した石英定盤を使用すると、逆に粗くなっていることがわかる。また、Fig.3.15 に示した石英定盤の表面粗さと SiC 研磨面の表面粗さとの関係を見ると、GC#800 による石英定盤 C と BC#800 による石英定盤 B とは石英表面粗さは同程度であるにもかかわらず、SiC 単結晶の研磨面は明らかに GC#800 石英定盤 C を用いた研磨面で条痕が浅くなっている。これらの結果より、石英定盤の前処理には GC#2000 を用いたハンドラップが最適であると決定した。

Table 3.3 Surface roughness of quartz plate

Number of quartz plate	Surface roughness of quartz plate (Ra)	Surface roughness of quartz plate (Rz)
Quartz plate A	0.739 μm	15.18 μm
Quartz plate B	0.320 μm	12.21 μm
Quartz plate C	0.312 μm	12.16 μm
Quartz plate D	0.200 μm	11.10 μm
Quartz plate E	0.132 μm	8.34 μm
Quartz plate F	0.078 μm	6.34 μm

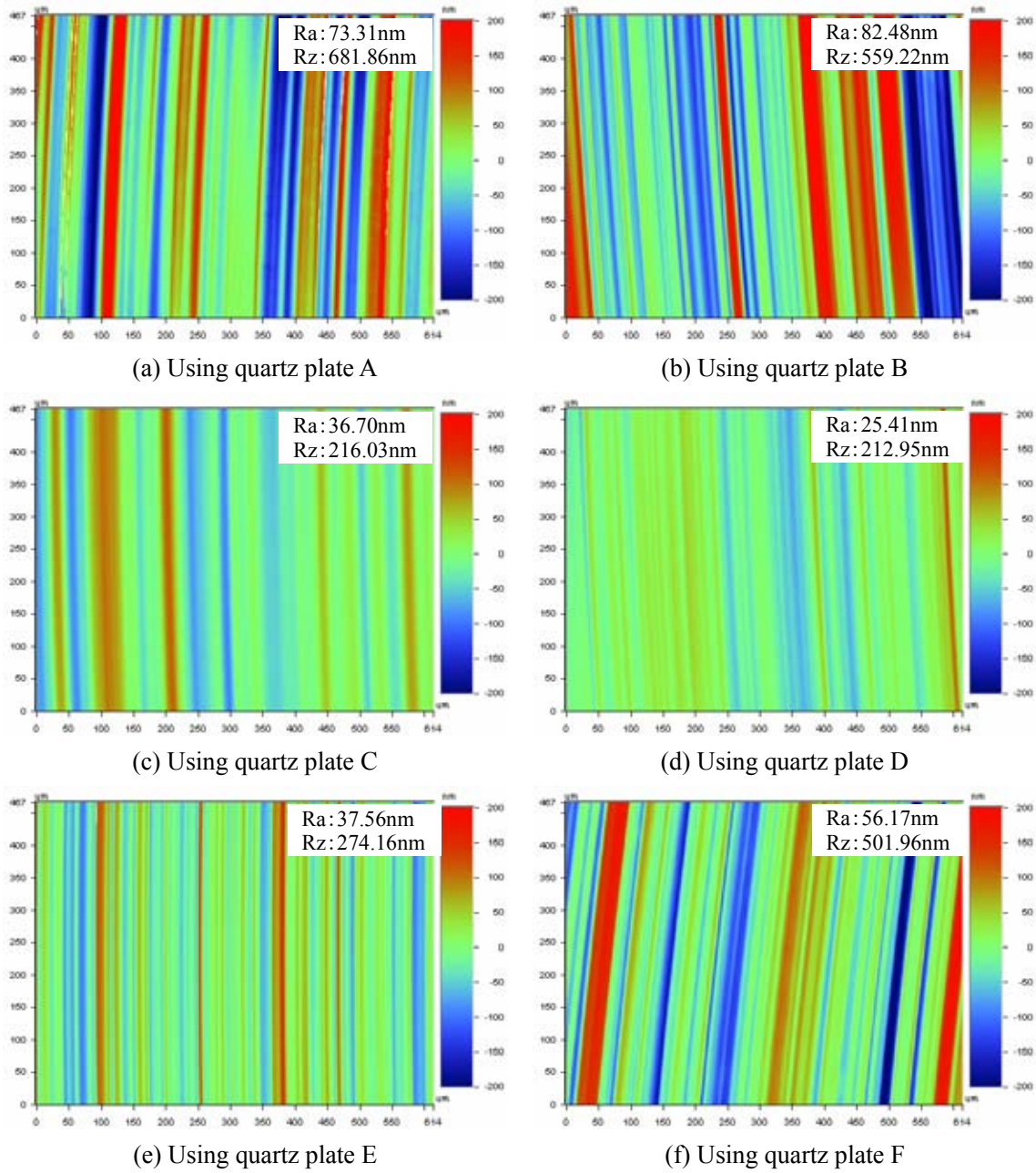
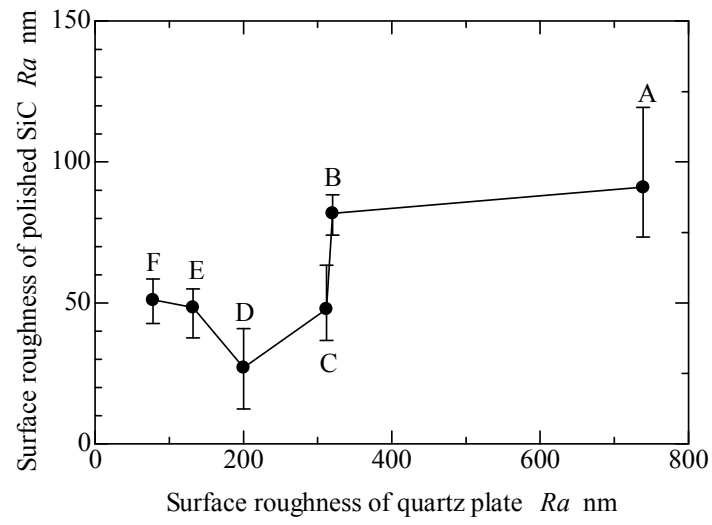
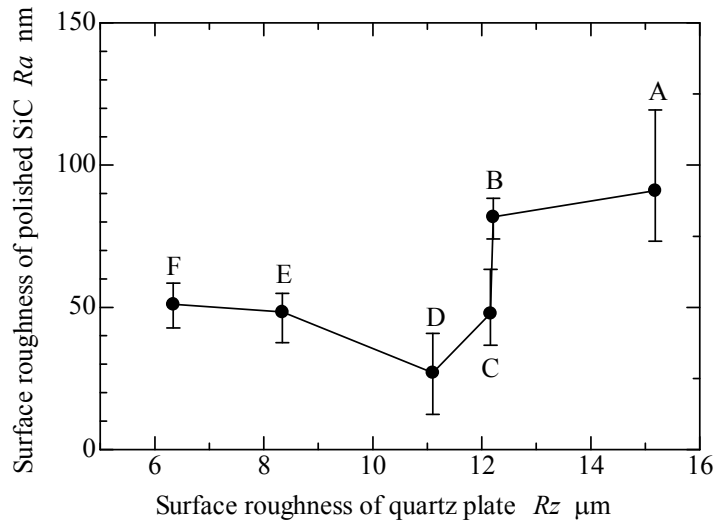


Fig.3.14 Optical interferometric images of linear streaks on polished surface using various plates



(a) Correlation with Ra of quartz plate



(b) Correlation with Rz of quartz plate

Fig.3.15 Relationship between surface roughness of polished SiC and quartz plate

3.8.2 貫通穴を設けた石英定盤による紫外光支援研磨

3.7 節の結果から明らかなように、 CeO_2 粒子を使用することで SiC 単結晶を高精度に研磨が可能であることがわかった。しかし、 CeO_2 粒子は紫外光を吸収する特性を有しているため、石英定盤上に CeO_2 粒子を保持させることで加工点に供給される紫外光の大部分が遮断されている可能性がある。そこで、より多くの紫外線を加工点に供給することで、さらに良好な加工面が得られると期待し、Fig.3.16 に示す貫通穴を設けた石英定盤（以後スリット石英と呼ぶ）を使用して実験を行った。実験条件は Table 3.2 と同様である。研磨後の SiC 表面は WYKO および AFM によって測定し、その結果をそれぞれ Fig.3.17(a) および Fig.3.17(b) に示す。どちらの結果においても多数のスクラッチが発生していることがわかる。実験後に石英定盤を観察したところ、Fig.3.16 に A で示したスリットの回転方向に対して後ろ側のエッジ部分で、表面に形成した微細格子溝が乱れており、その破片が加工に寄与することでスクラッチが発生したと考えられる。

また、Fig.3.18 に示した XPS スペクトルを見ると、スリット石英を用いること SiC 単結晶表面の酸化物の割合が高くなっている。これは、スリットを設けることで紫外光の透過率が向上し、酸化膜の形成が促進されたものの、加工点に供給される CeO_2 粒子が少なくなることから除去されなかったためと考えられる。Fig.3.17 の多数のスクラッチも酸化膜が多く残留していることから、石英の破片でも容易に傷を残す結果であると推察できる。

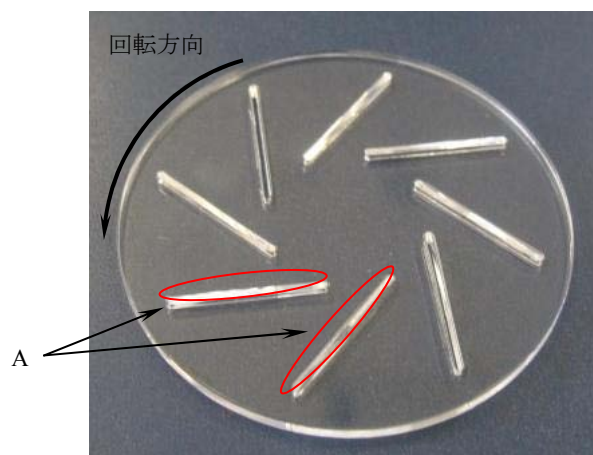


Fig.3.16 Photograph of slit quartz plate

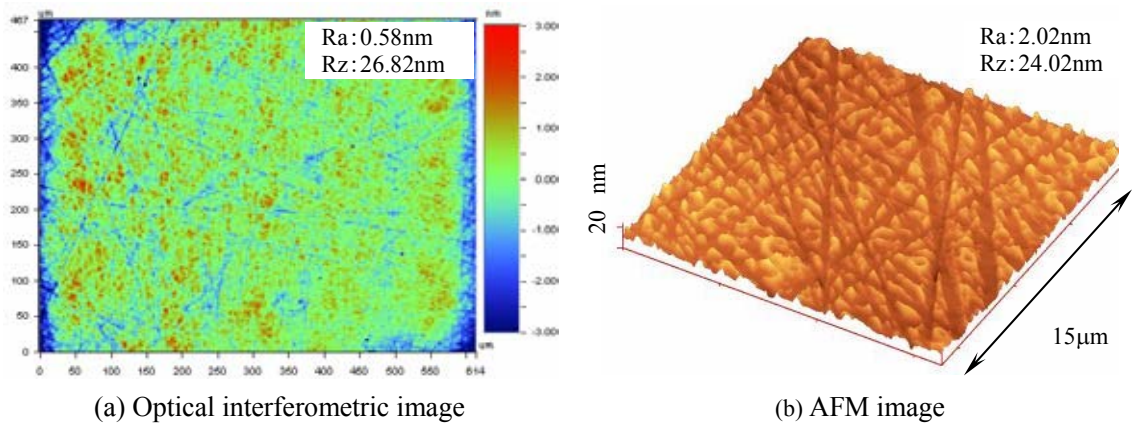


Fig.3.17 Polished SiC surface texture using slit quartz

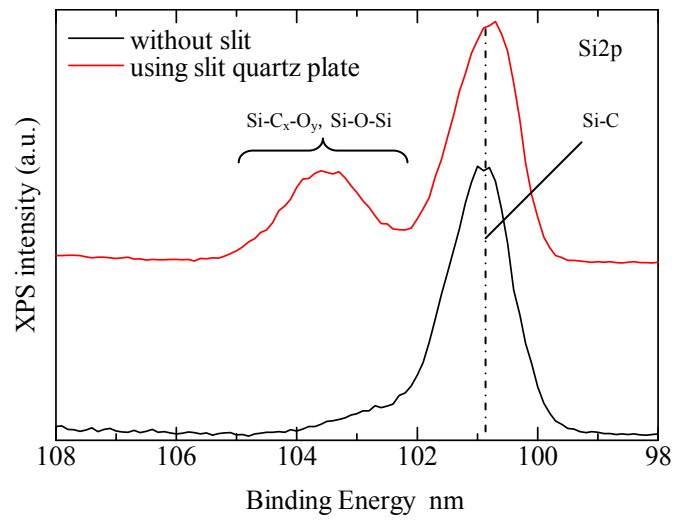


Fig.3.18 XPS Si₂p spectrum of polished surface using slit quartz

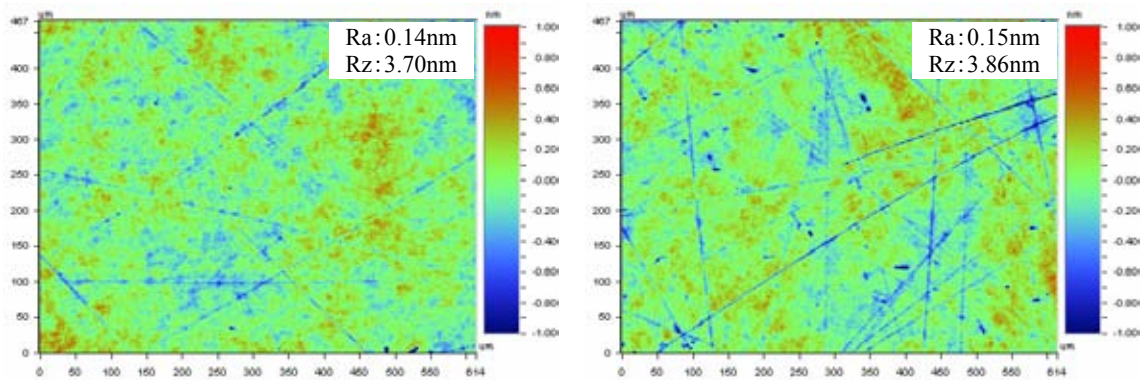
3.9 比表面積の異なる CeO₂ による紫外光支援研磨実験

前述の結果より、SiC 単結晶の紫外光支援研磨には CeO₂ が有効であることを明らかにし、紫外光透過率を向上するために貫通穴を設けた石英定盤を使用した。加工面性状は向上しなかった。ここでは、CeO₂ 粒子自体の影響を考察するため、CeO₂ の触媒酸化力の指標となる比表面積に着目し、比表面積の異なる 2 種類の CeO₂ 粒子を用いて研磨した表面および削除率の比較を行った。使用した CeO₂ 粒子の比表面積は、比表面積測定法のひとつである BET 法で 3.9m²/g、56.4m²/g の 2 種類である。同じ物質であれば比表面積が大きいほど触媒活性が高くなるため、比表面積の大きな CeO₂ 粒子(BET:56.4m²/g)によって SiC 表面の酸化反応が活発になり、削除率の向上が期待できる。

Fig.3.14 に研磨面の WYKO による測定画像を示す。Fig.3.12(d)ではスクラッチは認められなかったが、カラーレンジを-1nm~1nm までせまくすることで浅いスクラッチが多数生じていることが確認できる。しかし、表面粗さはどちらも 0.2nmRa 以下であり、スクラッチが除去できれば非常に良好な研磨面となることがわかる。スクラッチが発生した原因は、CeO₂ 粒子の中に粒径の大きな粒子が混在し、その粒子に圧力が集中することでスクラッチが生じたと考えられる。

このスクラッチの原因を特定するため、粒子を走査型電子顕微鏡(SEM: JSM-6390LV, 日本電子株式会社)によって観察した。その結果を Fig.3.15 に示す。どちらの粒子も平均粒径は約 1μm であるが、5μm を超える粒子が混在していることがわかる。これらの非常に大きな粒子に圧力が集中し、機械的に SiC 表面に作用することでスクラッチが発生したと考えられる。

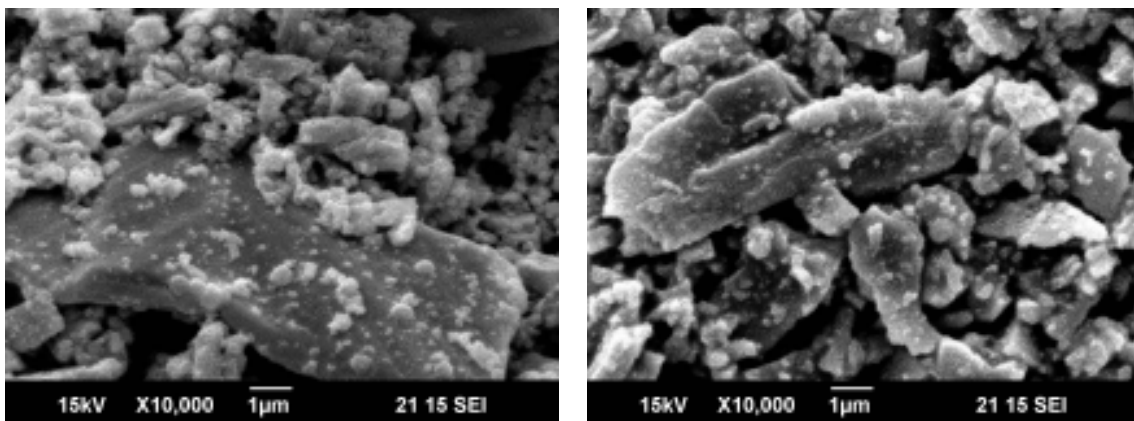
次に、削除率を比較した結果を Fig.3.16 に示す。比表面積の差にかかわらず、紫外光照射によって約 1.4 倍の削除率が得られている。これは、紫外光による光化学反応で生じた酸化膜が除去された結果である。さらに、比表面積が大きい粒子の削除率が大きいことがわかる。これは、比表面積が大きくなることで触媒活性が高くなり、SiC 表面の酸化がより効率的に行われた結果であると考えられる。したがって、CeO₂ 粒子の比表面積は大きいものが適しているといえる。一般的にラッピングやポリシングなどの粒子による除去加工では、平均粒径が小さいほど得られる表面性状は向上する。したがって、紫外光支援研磨においても粒径の小さな CeO₂ を使用することでスクラッチフリーの鏡面加工を達成できると予想できる。



(a) BET : 3.9m²/g

(a) BET : 56.4m²/g

Fig.3.14 Optical interferometric images of polished SiC surface using CeO₂



(a) BET : 3.9m²/g, size : 913.1nm

(a) BET : 56.4m²/g, size : 993.9nm

Fig.3.15 SEM images of CeO₂ particles

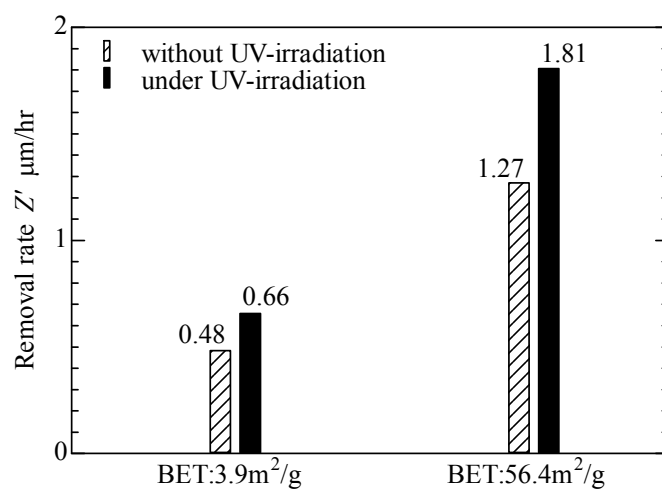


Fig.3.16 Effect of the removal rate by specific surface area of CeO₂ particles

3.10 比表面積が大きく粒径が小さい CeO₂ による紫外光支援研磨実験

上述の結果より，スクラッチフリーの鏡面加工を実現するため，平均粒径が小さく，比表面積の大きい CeO₂ 粒子(BET:156.9m²/g)を作成した．この粒子の SEM による観察結果を Fig.3.17 に示す．Fig.3.15 に示した 2 種類の CeO₂ のように 5μm を超えるような大きな粒子はなく，粒径のばらつきも少ないことがわかる．この CeO₂ を使用して研磨した SiC 表面の WYKO による 614μm×467μm の測定結果を Fig.3.18(a)に，63μm×48μm の測定結果を Fig.3.18(b)示す．Fig.3.18(a)には 1nm 以下の非常に浅いスクラッチは認められるものの，Fig.3.14 のような多数のスクラッチは存在せず，研磨面性状が大幅に改善されている．表面粗さは 0.16nmRa，4.02nmRz と非常に平滑な面が得られていることがわかる．また，Fig.3.18(b)ではスクラッチフリーの 0.10nmRa，1.26nmRz と超平滑研磨面であり，CeO₂ 粒子の最適化によって研磨面の改善が可能であることを明らかにした．また，Fig.3.19 に示した AFM による微小領域(1μm×1μm)における測定結果においても 0.12nmRa，1.89nmRz と原子レベルでの除去加工を実現していることを示しており，スクラッチなどの欠陥も認められない．

さらに，透過型電子顕微鏡(TEM: TECNAI G2 F20, FEI Company)によって研磨後の基板断面を測定した結果を Fig.3.20 に示す．研磨後の基板断面には 6H の結晶構造がはっきりと現れており，極表面には原子 1 個から 3 個程度の凹凸は認められるものの，表面の原子構造に目立った乱れは存在しない．この結果より，粒径が小さく比表面積が大きい CeO₂ 粒子を使用した紫外光支援研磨面は，表面の原子構造に乱れのない，非常に結晶性の優れた表面であることを明らかにした．

以上の結果より，CeO₂ 粒子の粒径を小さくし，かつ粒径のばらつきを抑えることで研磨面性状が大幅に改善され，表面の原子構造に乱れのない，結晶性に優れた研磨面を得ることが可能であることを明らかにした．今後，CeO₂ 粒子の粒径をさらに細かくすることで，完全にスクラッチフリーの研磨面が得られると考えられる．

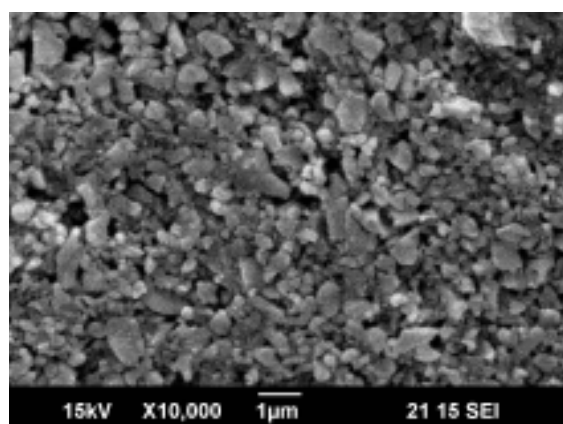


Fig.3.17 SEM images of CeO₂ particles (BET : 156.9m²/g, average particle size : 290.6nm)

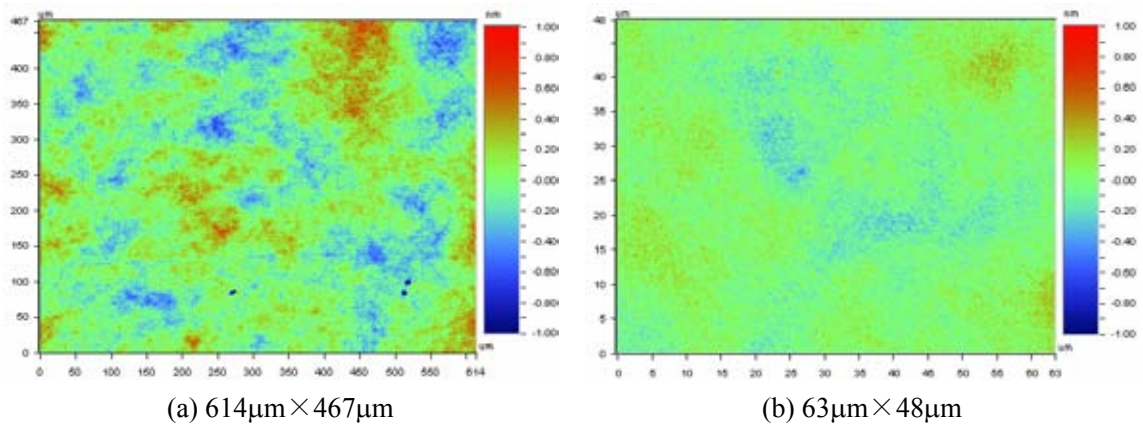


Fig.3.18 Optical interferometric images of polished SiC surface using CeO_2 (BET : $156.9\text{m}^2/\text{g}$)

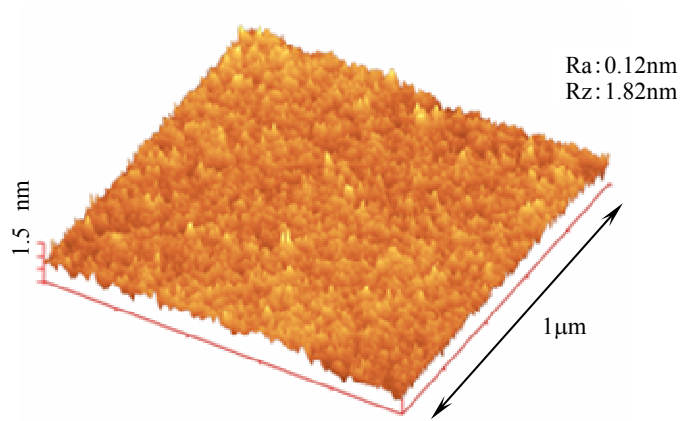


Fig.3.19 AFM images of polished SiC surface using CeO_2 (BET : $156.9\text{m}^2/\text{g}$)

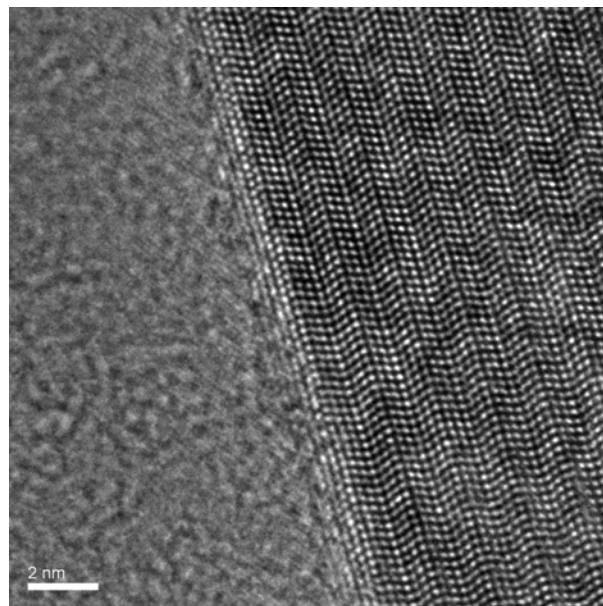


Fig.3.20 TEM image polished SiC surface using CeO_2 (BET : $156.9\text{m}^2/\text{g}$)

3.11 本章のまとめ

本章では、次世代パワーデバイス用半導体基板として期待される単結晶 SiC の鏡面仕上げ加工として紫外光支援研磨を提案・開発し、研究を行った。あらかじめ、紫外光照射の有効性を確認した後、紫外光支援研磨に最適な粒子の選定を行った。以下に得られた成果をまとめる。

- (1) 紫外光照射による光化学反応を応用した超精密研磨を行うにあたり、SiC の研磨に対する紫外光照射の有効性を確認するため、まず石英定盤のみで粒子を使用せずに研磨実験を行ったところ、紫外光照射下で研磨を行うことで、削除率が 10 倍以上に向上することがわかった。この結果より、紫外光による光化学反応により酸化膜の生成が促進され、加工能率が向上することを明らかにした。
- (2) 4 種類の粒子を使用して単結晶 SiC 基板の紫外光支援研磨加工を行った結果、表面粗さ、削除率のどちらにおいても CeO_2 が有効であることを明らかにした。 CeO_2 を使用することで、表面粗さが 0.15nmRa , 3.86nmRz という非常に平滑な研磨面が得られ、削除率は $1.81\mu\text{m/hr}$ となった。
- (3) 石英定盤表面の状態が加工に与える影響について調査したところ、石英定盤表面粗さが小さくなるにつれて SiC 研磨面性状が向上する傾向を得たが、GC#4000, GC#8000 による前処理を施した定盤では、研磨面は逆に粗くなる結果になった。この結果より、石英定盤の前処理には GC#2000 を用いたハンドラップが最適であると決定した。
- (4) CeO_2 粒子が研磨面に与える影響を考察するため、 CeO_2 の触媒酸化力の指標となる比表面積に着目し、比表面積の異なる 2 種類の CeO_2 粒子を用いて研磨した表面および削除率の比較を行った。同じ物質であれば比表面積が大きいほど触媒活性が高くなるため、比表面積の大きな CeO_2 粒子によって SiC 表面の酸化反応が活発になり、削除率の向上が期待できる。実験の結果、比表面積の差にかかわらず、紫外光照射によって約 1.4 倍の削除率が得られている。これは、紫外光による光化学反応で生じた酸化膜が除去された結果である。さらに、比表面積が大きい粒子の削除率が大きいことがわかる。これは、比表面積が大きくなることで触媒活性が高くなり、SiC 表面の酸化がより効率的に行われた結果であると考えられる。しかし、表面粗さは 0.2nmRa 以下であるものの、その研磨面には多数のスクラッチが発生した。この原因は、SEM による粒子の観察から CeO_2 粒子の中に粒径の大きな粗粒が混在し、その粗粒に圧力が集中することであると断定した。

- (5) スクラッチフリーの鏡面加工を実現するため、平均粒径が小さく、比表面積の大きい CeO_2 粒子を作成し、紫外光支援加工に適用した。SEM による粒子の観察から、 $5\mu\text{m}$ を超えるような大きな粒子はなく、粒径のばらつきも少ないことを確認した。この CeO_2 粒子を使用して実験を行うと、 0.16nmRa の非常に平滑で、スクラッチの発生もほとんどない良好な研磨面が得られた。また、TEM による観察から、表面の原子配列に大きな乱れがなく、紫外光支援研磨が結晶性に優れた加工法であることを明らかにした。

第4章 単結晶ダイヤモンドの紫外光支援研磨による鏡面加工技術

4.1 はじめに

ダイヤモンドは、物質中最高の硬度、最高の熱伝導性、高い光透過性、化学的に不活性、などの優れた性質から、さまざまな分野への応用が期待されている。その為、高温領域用半導体デバイスへの応用が期待されている。また、高純度のダイヤモンドは約 225nm の紫外域から遠赤外域にいたるすべての波長域で高い光透過性を示し、現在知られている固体物質中、最も広い波長範囲にわたり透明である⁴⁾。また、X線に対する透過率も高く、将来のLSIパターン露光におけるX線マスク材料としての候補となっている。さらに、近年では半導体ダイヤモンドを用いた電子デバイスが注目されている。ダイヤモンドを用いた電子デバイスはSiやGaAsなどの材料では達成できない高特性をもつと期待されている。ダイヤモンド自体が高い耐熱性をもち、またバンドギャップが大きい為、数百°Cの高温でもその半導体的性質が失われない。そのためダイヤモンド半導体は400~500°Cまたはこれ以上の高温でも正常に作動することが期待される。Siデバイスが最高150°C、GaAsデバイスが200°Cで破壊されてしまうのに対し、ダイヤモンドデバイスは耐化学薬品性・耐放射線性などでも他の材料より優れている。このような理由で、自動車・航空・宇宙・原子炉など幅広い分野への応用が強く期待されている。

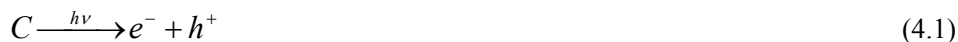
一方、ダイヤモンドの一般的な研磨法であるスカイフ法では、ダイヤモンド砥粒を埋め込んだ鑄鉄定盤を高速で回転させ、これにダイヤモンドを押し当てることで研磨するという方法である。したがって、加工の形態はダイヤモンド同士の共削りとなり、硬質砥粒による押し込みや引っかき作用による機械的研磨が主体であり、加工面には加工変質層が残留する。物質中最高の硬度を有するダイヤモンドにダメージを与えることなく、原子レベルで高能率に加工を行うためには、機械的作用のみによる加工では不可能である。本研究では、紫外光による化学反応を利用した単結晶ダイヤモンドの新しい加工法を提案・開発した。

4.2 ダイヤモンドの加工メカニズムの仮定

ダイヤモンドは物質中最高の硬度を有するほか、熱的・化学的にも極めて安定であるため、加工が非常に困難な材料である。このダイヤモンドを原子レベルで平坦な表面を高能率に得るためには、機械的作用のみによる加工では不可能であり、何らかの化学的作用を効果的に用いる必要があると考え、われわれは、紫外光による化学反応を利用した加工法を提案・開発した。この紫外光支援研磨の加工原理は、①紫外光照射による光化学反応と、②メカノケミカル反応との複合的な作用による化学変質層を除去していくものである。①の光化学反応の詳細は次のように考えられる。

式 3.5 に示した光のエネルギー式にダイヤモンドのバンドギャップである 5.45eV を代入

すると、バンドギャップに相当する光の波長 (λ) は 225nm となる。この波長 225nm 以下の光エネルギーを照射すると、次式のようにダイヤモンドはその光を吸収することにより、価電子帯から伝導帯へ電子が励起され、電子とホール这对を生成する (式 4.1)。



さらに、電子およびホールは式 3.7~3.8 に示したような反応の経路を従い、原子状酸素やヒドロキシルラジカルを発生する。ここで生じた原子状酸素やヒドロキシルラジカルが化学的にダイヤモンド表面に吸着することで式 4.2 および式 4.3 のように CO_2 あるいは CO として脱離する³⁸⁾。



また、②のメカノケミカル反応は、被加工物より軟質な砥粒と被加工物との間に生じる固相化学反応である。この反応によって生じた反応生成物を除去することで研磨が行われるというのがメカノケミカルポリッシング (MCP) である。この MCP では、砥粒と被加工物との微小接触部において摩擦エネルギーによる高温・高圧状態となり、微小接触時間内に両者間で固相化学反応が生じ、この微小反応部分が摩擦力により Å オーダの微量単位で除去されて研磨が進行する。つまり、MCP における反応生成物は砥粒より軟質であるということになる。Fig.4.1 に接触点における MCP のモデルを示す。

これらの2つの反応が複合的に作用することでダイヤモンドが加工されると考えられる。

4.3 紫外光支援研磨における結晶方位の影響

ダイヤモンドは、結晶方位によって性質が変わるといふ異方性を持つ材料である。一般的に、スカイフ法では、(111)面がもっとも加工されにくく、続いて(110)面、(100)面となっている。本節では、結晶方位の異なるダイヤモンド基板の加工を行い、その研磨特性を比較した。

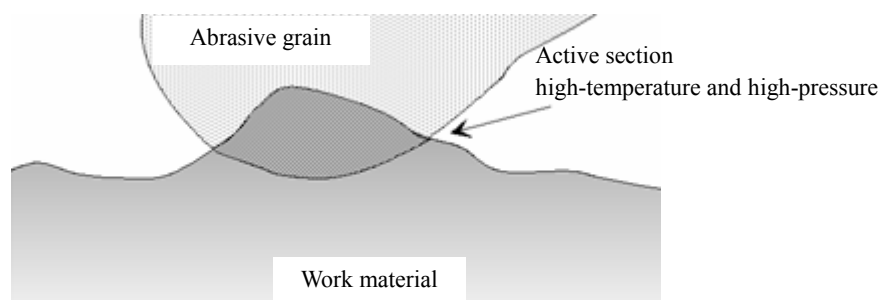


Fig.4.1 Schematic drawing of MCP model

4.3.1 単結晶ダイヤモンド基板(100)面に関する研磨実験

まず、もっとも加工しやすいとされる(100)面に対して紫外光支援研磨を行い、研磨面性状を WYKO (Veeco, NT-3300) によって観察した。実験条件を Table 4.1 に示す。本節の研磨実験には横型高速研磨装置を使用した。この装置では、Fig.4.2 に示すように、紫外光を石英定盤の裏側から石英を透過し加工点に直接供給できる構成とした。定盤には紫外光透過率の高い合成石英を使用し、あらかじめ GC#800 によるラッピングを施すことで適度な粗さを与えた。

60 分毎の研磨面の変化を観察するため、WYKO によって測定領域 $124\ \mu\text{m} \times 94\ \mu\text{m}$ で観察した結果を Fig.4.3 に示す。研磨前の表面粗さが 1.04nmRa , 12.82nmRz であるのに対し、1 時間の紫外線支援研磨により、 0.21nmRa , 3.30nmRz と非常に平滑な表面を得ることができた。さらに 1 時間を行ったところ、表面粗さの数値には改善が見られないが、右側に示した断面プロファイルから少し大きめな凹凸が除去されていることがわかる。しかし、微小なくぼみのような凹凸が多数発生しており、これが粗さの数値が改善されなかったことの原因と考えられる。

Table 4.1 Experimental conditions

Diamond size		3.0mm × 3.0mm × t1.0mm
Oscillation length		6 mm
Diamond rotational speed		1250 rpm
Quartz disc rotational speed		1850 rpm
Processed time		60min × 2set
Polishing pressure		0.5 MPa
UV-rays	Wavelength	240 ~ 400 nm
	Power	3.5 W/cm ²

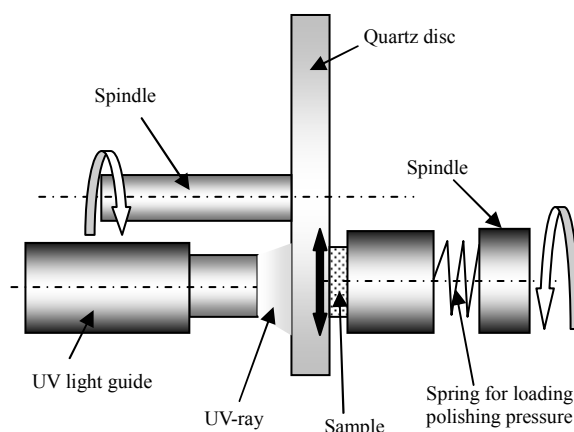
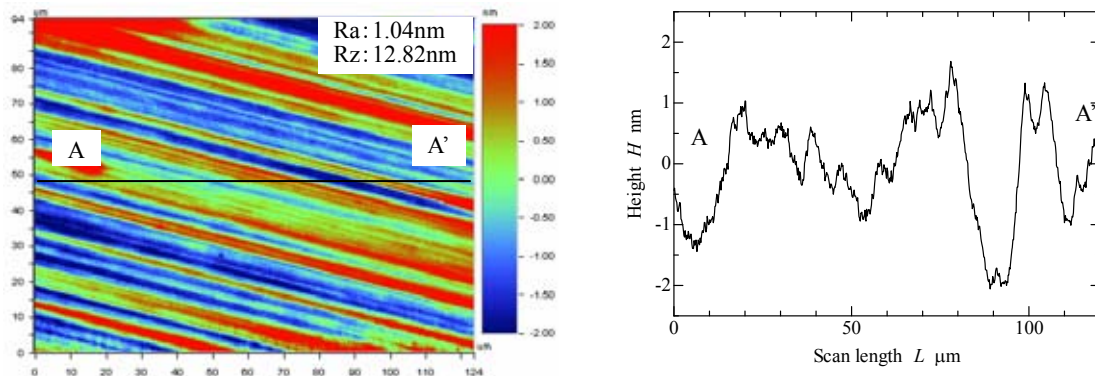
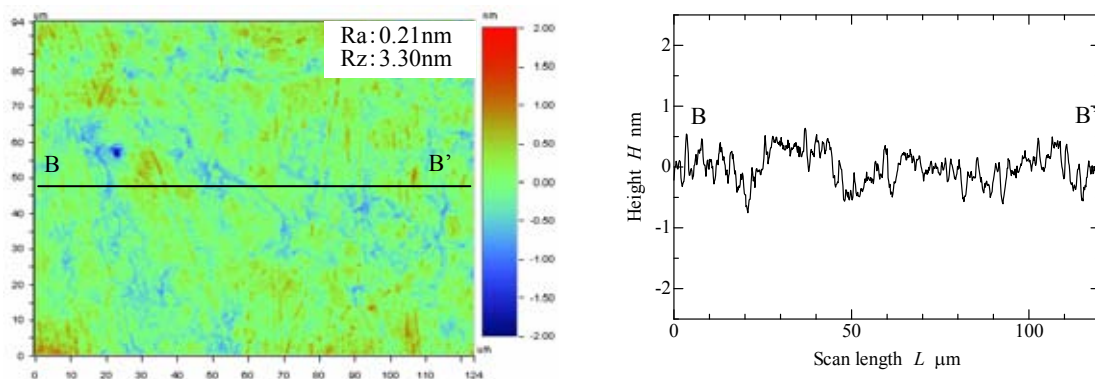


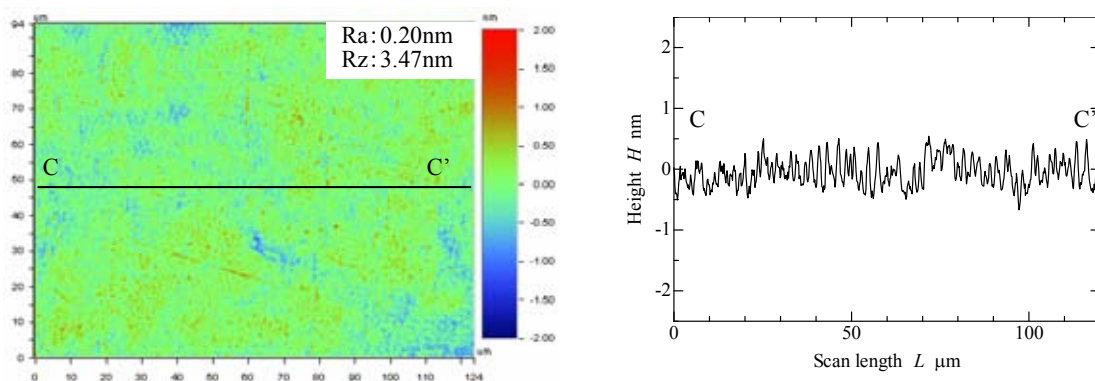
Fig.4.2 Schematic diagram of horizontal type UV-polishing device



(a) Before polishing



(b) 60min polished surface



(c) 120min polished surface

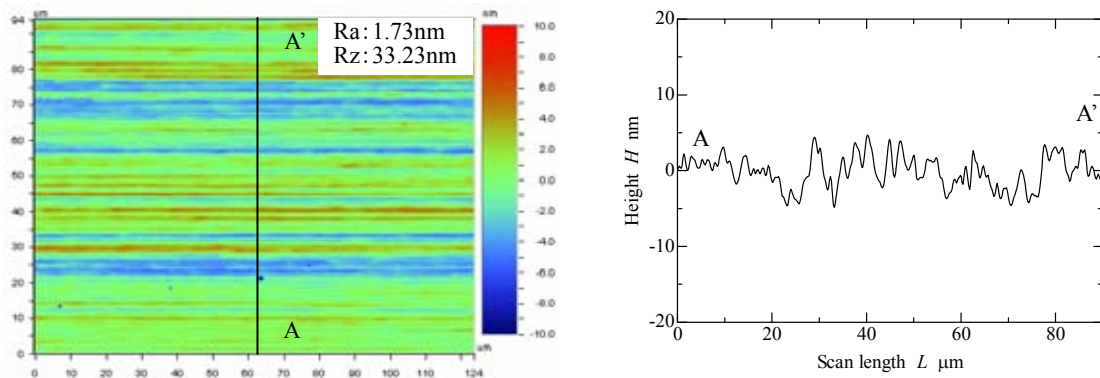
Fig.4.3 Optical interferometric images of polished diamond (100) surfaces

4.3.2 単結晶ダイヤモンド基板(110)面に関する研磨実験

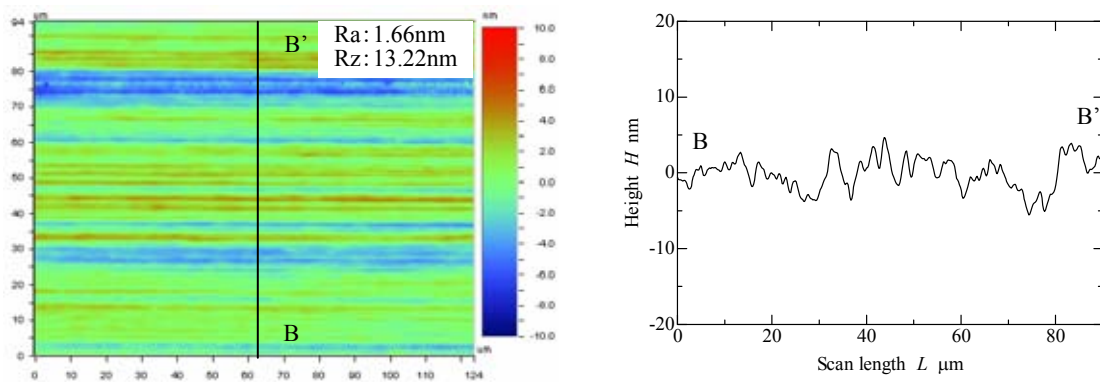
つづいて、単結晶ダイヤモンド(110)面に対して紫外光支援研磨を行った。実験条件を Table 4.2 に示す。WYKO による $124\ \mu\text{m} \times 94\ \mu\text{m}$ での測定結果を Fig.4.4 に示す。(100)面と同様に研磨前の試料には、機械的に加工された際の条痕が多数認められる。この条痕は加工を行うに連れて徐々に浅くなっている。このことから、(110)面に対しても紫外光支援加工が有効であることがわかる。しかし、1時間の研磨で機械的な条痕が除去された(100)面とは異なり、機械的な条痕が完全に除去するのに4時間を要した。また、2時間研磨した表面に非常に深いスクラッチが発生しており、加工を行うごとに深くなっている。これは、試料端部にチップングが生じ、そのダイヤモンド片が加工に作用したため、その周辺がグラファイト化し、加工を行うごとに優先的に除去されたと考えられる。ただし、Fig.4.4(f)中の g で示した領域 (Fig.4.4(g)) では、うねりは認められるもののその高さは約 1nm と小さく、表面粗さは 0.26nmRa, 3.12nmRz と平滑に研磨されていることがわかる。この結果より、(110)面においては(100)面の加工に比べて長時間を要するものの、同等の研磨面性状が得られることを明らかにした。

Table 4.2 Experimental conditions

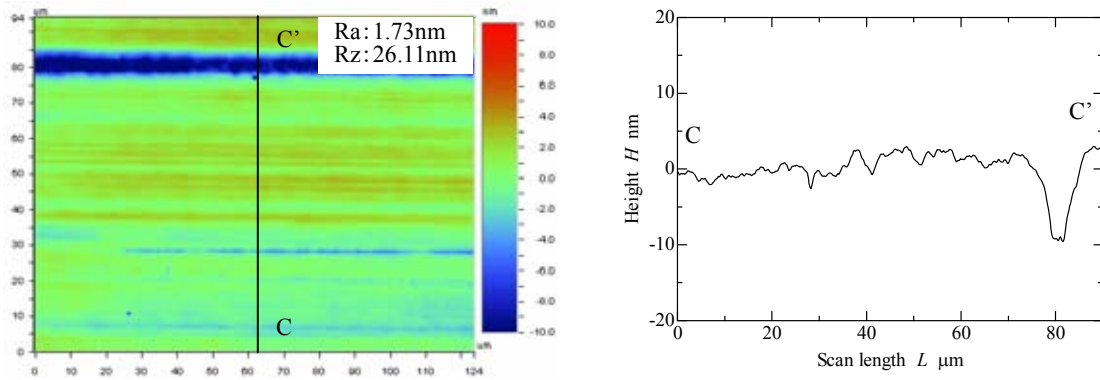
Diamond size		2.0mm × 2.0mm × t1.0mm
Oscillation length		6 mm
Diamond rotational speed		1250 rpm
Quartz disc rotational speed		1850 rpm
Processed time		60min × 5set
Polishing pressure		0.5 MPa
UV-rays	Wavelength	240 ~ 400 nm
	Power	3.5 W/cm ²



(a) Before polishing

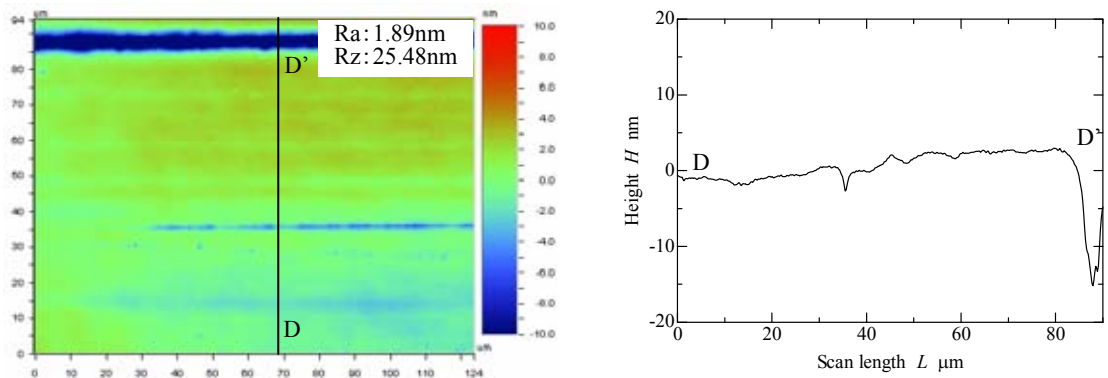


(b) 60min polished surface

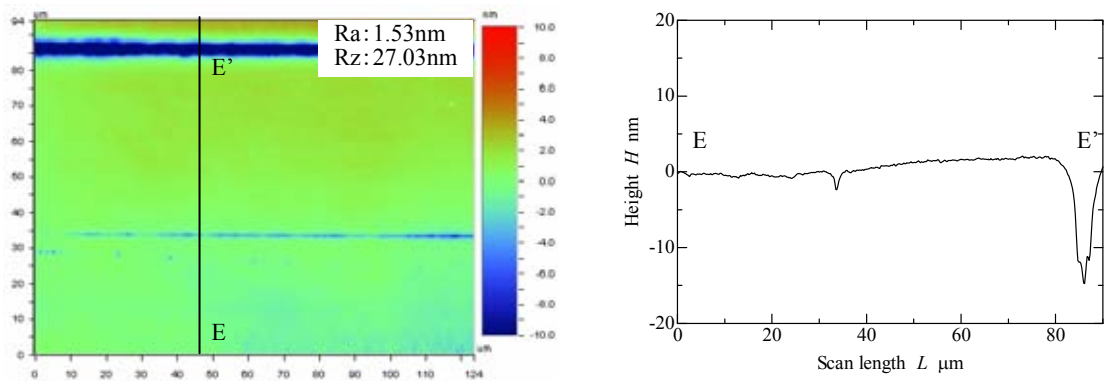


(c) 120min polished surface

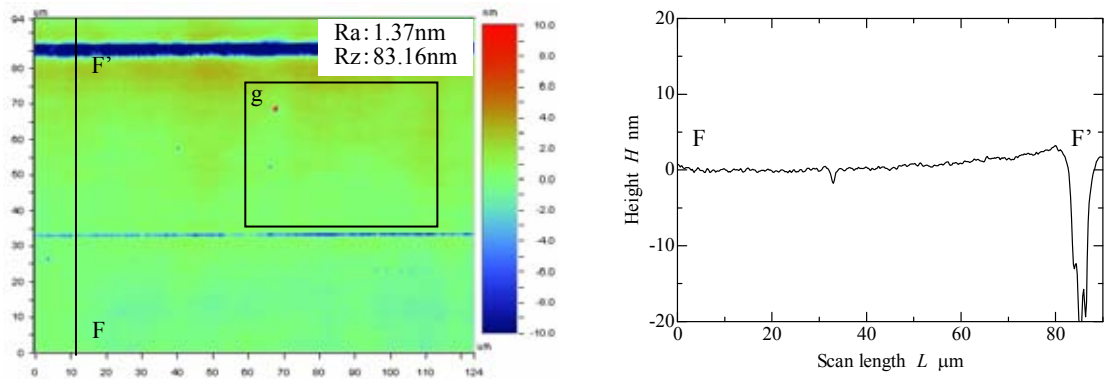
Fig.4.4 Optical interferometric images of polished diamond (110) surfaces



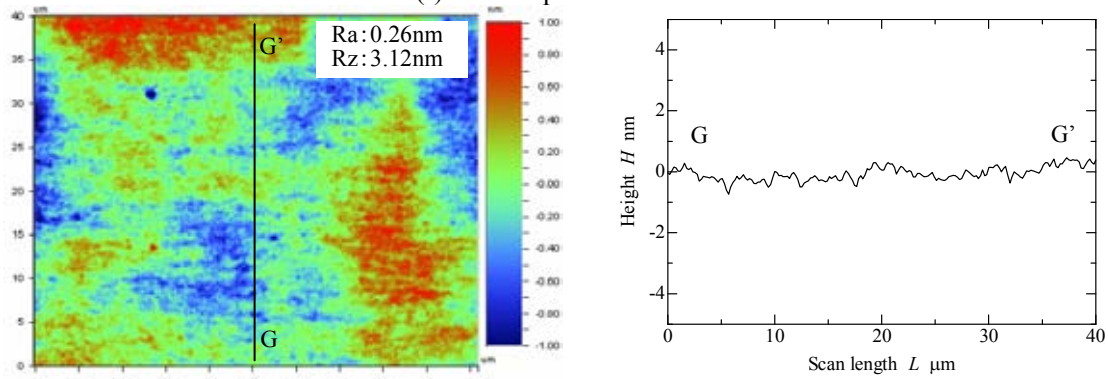
(d) 180min polished surface



(e) 240min polished surface



(f) 300min polished surface



(g) Subregional image at (f)

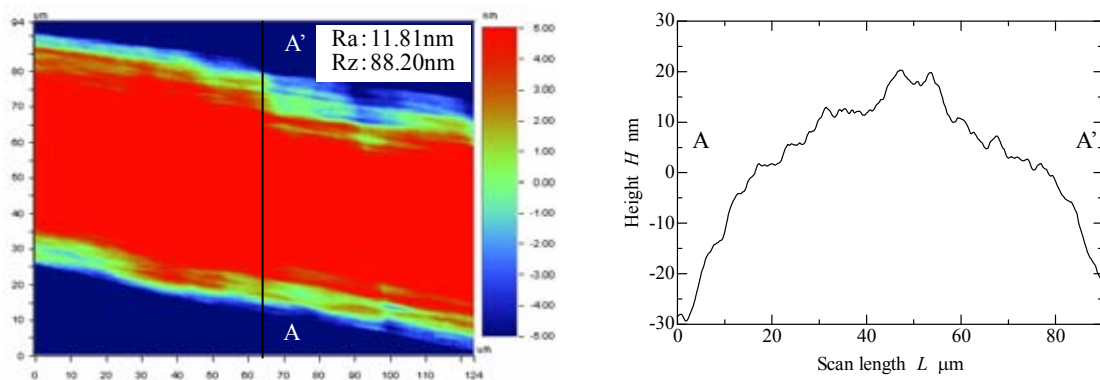
Fig.4.4 Optical interferometric images of polished diamond (110) surfaces

4.3.3 単結晶ダイヤモンド基板(111)面に関する研磨実験

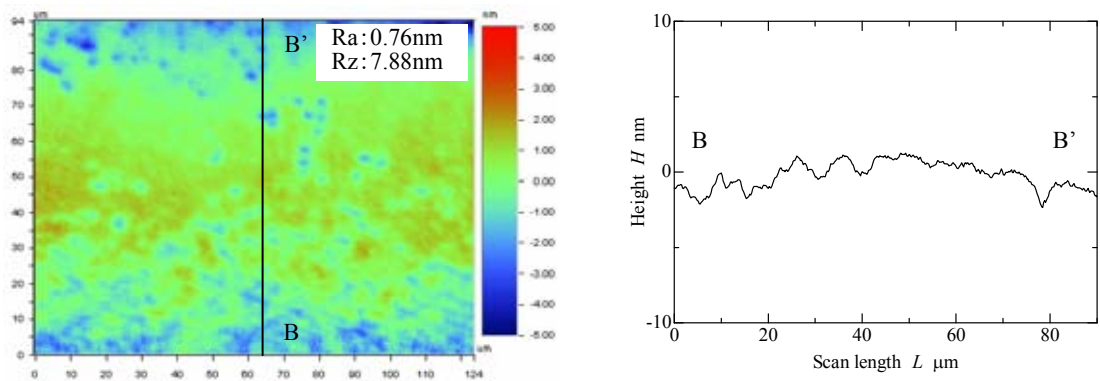
つづいて、単結晶ダイヤモンド(111)面に対して紫外光支援研磨を行った。上述の(110)面の研磨実験において、研磨前の機械的な条痕を除去するのに4時間を要した。したがって、(111)面ではさらに長時間を要することが予想される。そのため、加工時間は1回につき120分とした。その他の実験条件はTable 4.1と同様である。Fig.4.5にWYKOによる $124\ \mu\text{m} \times 94\ \mu\text{m}$ での測定結果を示す。(a)に示した研磨前のダイヤモンド基板表面にはFig.4.3(a)やFig.4.4(a)と同様に機械的な除去痕が認められるものの、それ以上に、非常に大きなうねりが生じており、その高低差は測定領域内でも約90nmにもおよぶ。このうねりを除去するには長時間の加工を要すると予想し、1回の研磨を120分として実験を行った。(b)に示した2時間研磨後の表面には、高低差約5nmのうねりは残留しているものの、(a)に比べて大幅に向上した。機械的な除去痕は、うねりによって試料表面の低くなった部分には完全には除去されていないが、試料表面の高くなった部分では大部分が除去されている。さらに2時間の研磨を行うと、うねりはほぼ完全に除去されており、表面粗さも1nmRa以下の鏡面を得ることに成功した。しかし、高さ1~2nmの細かい凹凸が存在している。この凹凸を除去することでさらなる面性状の向上につながると考え、30分の研磨を行った。その結果がFig.4.5(d)である。表面粗さは0.34nmRaまで改善しており、(111)面においても超平滑鏡面仕上げ加工が可能であることを明らかにした。また、全体を通して、試料表面の凸部から加工が進行しており、紫外光支援研磨が選択性の高い加工法であることがわかった。

Table 4.3 Experimental conditions

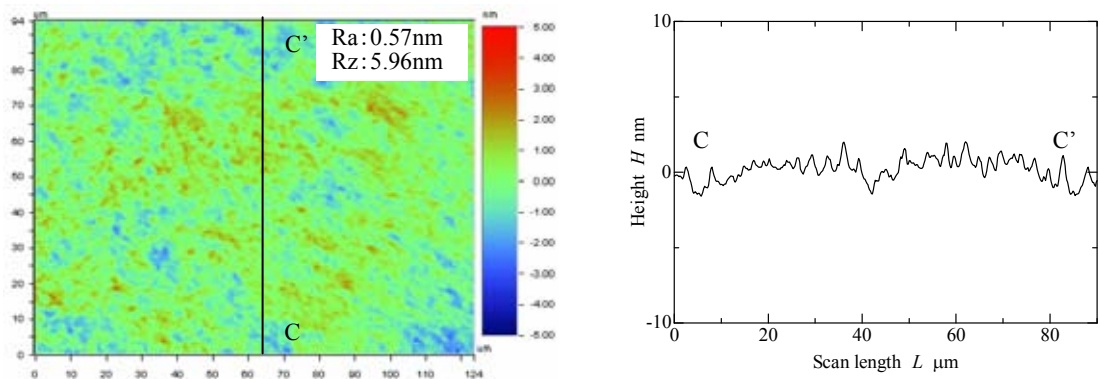
Diamond size		2.5mm × 2.5mm × t0.5mm
Oscillation length		6 mm
Diamond rotational speed		1250 rpm
Quartz disc rotational speed		1850 rpm
Processed time		120min × 2set + 30min
Polishing pressure		0.5 MPa
UV-rays	Wavelength	240 ~ 400 nm
	Power	3.5 W/cm ²



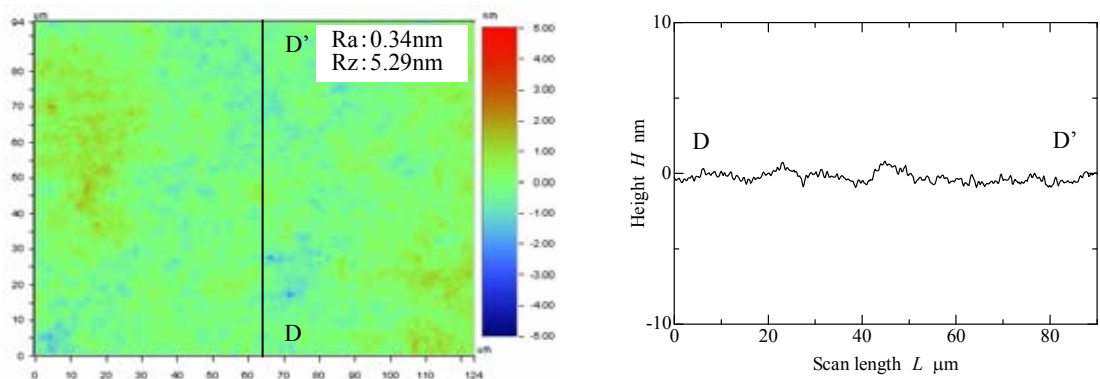
(a) Before polishing



(b) 120min polished surface



(c) 240min polished surface

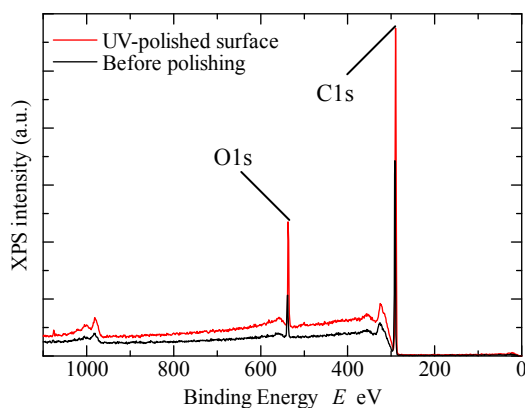


(d) 270min polished surface

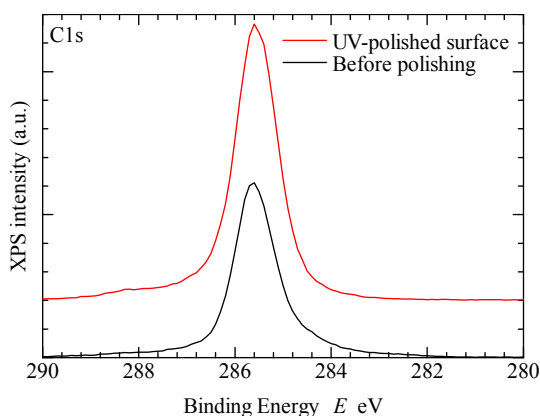
Fig.4.5 Optical interferometric images of polished diamond (111) surfaces

4.4 メカニズムの検証

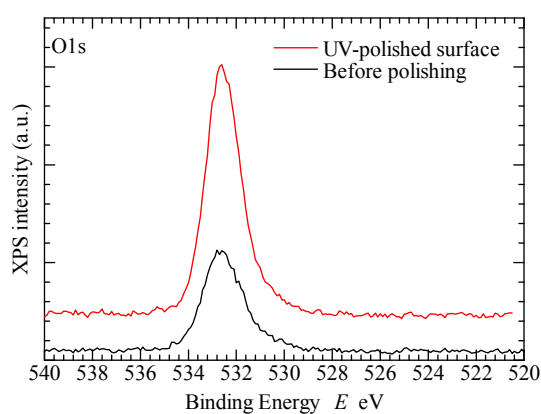
これまでの結果より，紫外光支援加工を行うことでダイヤモンドの面方位に依存することなく超平滑な鏡面が得られることが明らかになった．ここでは，加工前後のダイヤモンド表面および石英定盤表面の XPS による成分分析を行うことで，加工のメカニズム明らかにする．使用した試料は 4.3.2 節でも使用した単結晶ダイヤモンド(100)面である．Fig.4.6 に研磨前後の単結晶ダイヤモンド表面の XPS スペクトルを示す．Fig.4.6(a)の Wide scan スペクトルより，研磨後の表面のスペクトル強度が大きくなっていることがわかる．XPS による測定では，試料表面が極端に粗い場合にピーク強度が低下する．Fig.4.3 に示したように，研磨前後でダイヤモンド表面粗さが大きく異なるため，このような結果になったといえる．また，研磨後の表面にも 103.6eV 付近に発生する SiO₂ の Si2p に起因するピークが認められないことから，石英がダイヤモンド表面に凝着は発生していないことがわかる．Fig.4.6(b) に示した C1s に関する XPS スペクトルには，285.6eV にダイヤモンドを構成する sp³ 炭素成分のピークが明瞭に現れている．黒で示した研磨前の表面には，わずかではあるが 284.5eV



(a) Wide scan



(b) Narrow scan (C1s)



(c) Narrow scan (O1s)

Fig.4.6 XPS spectrum of diamond (100) surfaces

にグラファイトを構成する sp^2 炭素成分のピークがブロードに表れている。これは、研磨前の試料表面にグラファイト等を含む結晶構造の乱れた加工変質層が存在することを示す。この結果より、紫外光支援研磨を行うことで、前加工によって生じた加工変質層の大部分を除去できることがわかる。

また、研磨前後における石英定盤表面の XPS スペクトルを Fig.4.7 に示す。Fig.4.7(c)から明らかなように、使用前の石英定盤表面からも炭素が検出されている。286~290eV には C-O や C=O など(CO, CO₂, COOH など)のピークが現れる。したがって、測定前にはアセトン中での超音波洗浄による有機物の除去を行っているものの、C-O に関する汚染が残留していると考えられる。ただし、SiO₂ による Si2p ピーク(103.6eV)および O1s ピーク(533.0eV)は使用後に減少しているのに対し、C1s ピーク(285.5eV)は2倍近くに増大している。これは、①ダイヤモンド単結晶の極表面が塑性流動を起こしたことによる石英定盤への凝着、②石英定盤への炭素原子の拡散という可能性を示している。4.2 節では、炭素原子が酸化され CO や CO₂ となって放出されるとしたが、これに加えて石英定盤への移動も生じていることがわかる。今後、摩耗粉の成分分析を行うことで詳細な検討を行う。

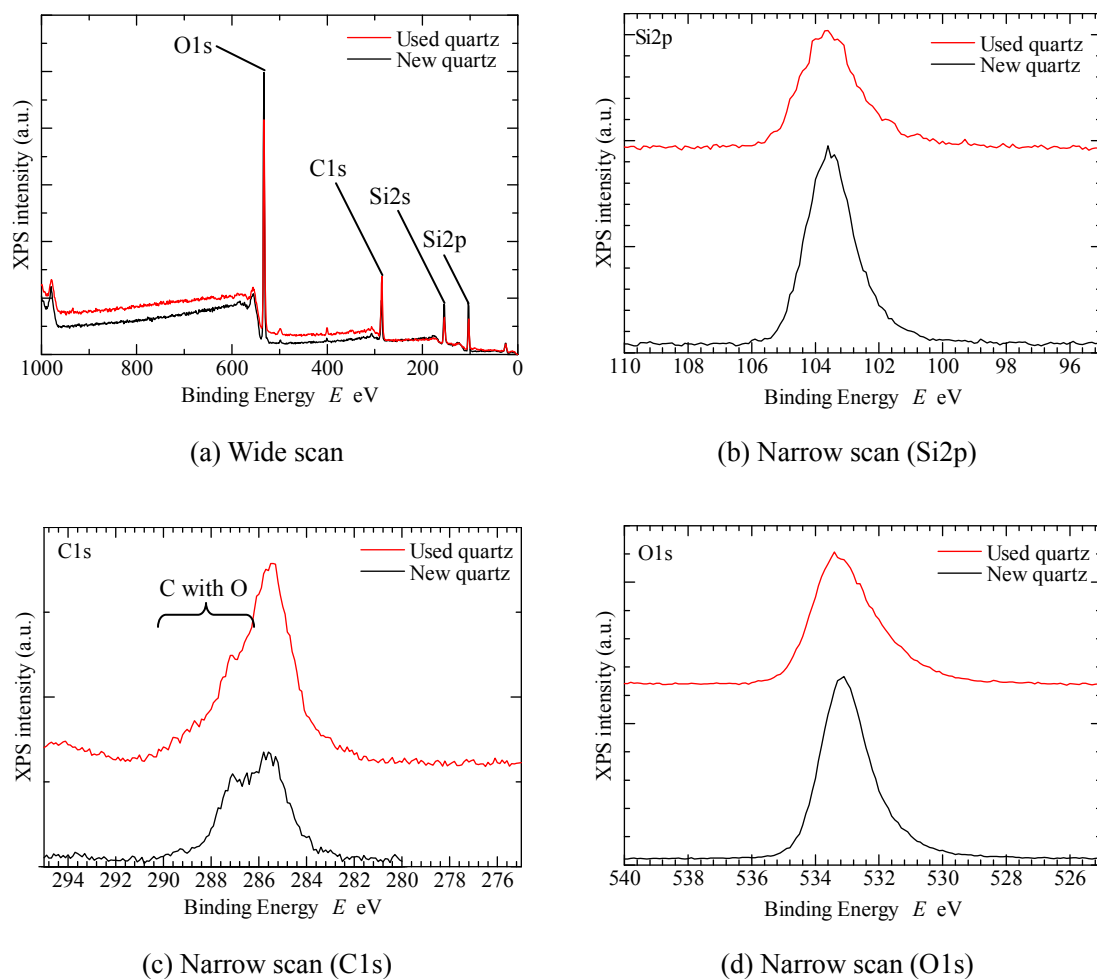
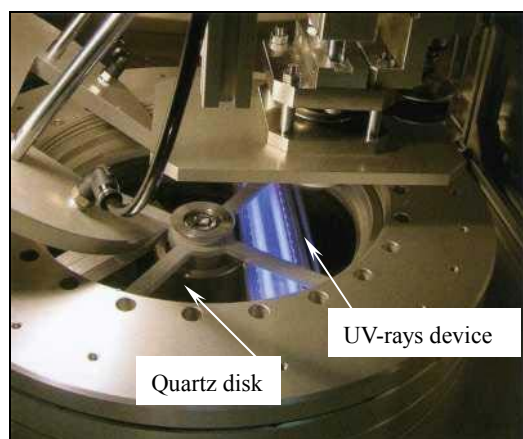


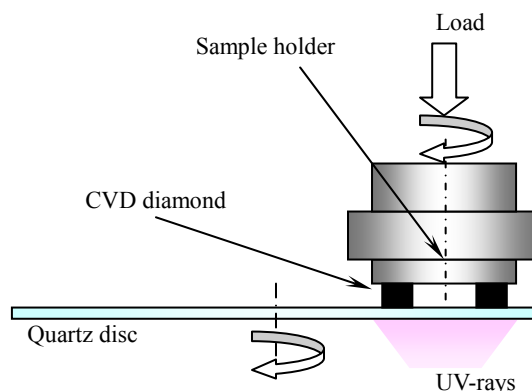
Fig.4.7 XPS spectrum of quartz surfaces

4.5 縦型研磨装置によるダイヤモンド基板の紫外光支援研磨

前節の結果はすべて横型研磨装置を使用したものである。この横型研磨装置による研磨に使用した紫外光源は、Fig.3.2のような波長分布を持っている。ダイヤモンドのバンドギャップから計算されたダイヤモンドを励起するのに必要な光の波長は220nm以下である。しかし、この装置では225nm以下の波長は非常に少ない。したがって、波長の短い光源を使用することで、短時間に高精度な研磨面が得られると期待し、縦型研磨装置による研磨実験を行った。縦型研磨装置に組み込まれた紫外光源の波長は172nmと非常に短い。また、この装置では、Fig.4.8に示すように、紫外光を装置下側から石英を透過し加工点に直接供給できる構成とした。定盤には紫外光透過率の高い合成石英を使用し、あらかじめラッピングを施すことで適度な粗さを与えた。Table 4.4に実験条件を示す。試料は比較的加工しやすいダイヤモンド基板(100)面を使用し、石英定盤の表面は、前節と同様にGC#800によるラッピング処理を施した。圧力は、縦型研磨装置で設定できる最小値の2.0MPaとした。Fig.4.9にWYKOによる試料全面および $124\mu\text{m} \times 94\mu\text{m}$ での測定結果を示す。左側に示した試料全面の状態に注目すると、20分研磨後に研磨前の大きなうねりは除去されているものの、パターン化されたような凹凸が生じている。これは、単結晶を成長させる際に発生する成長セクターの境界である。このセクター境界も40分で大部分が除去され、端部だれも縮小している。一方、右側に示した $124\mu\text{m} \times 94\mu\text{m}$ の領域に注目すると、40分研磨後に0.15nmRa、1.79nmRzと非常に平滑な研磨面が得られていることがわかる。これらの結果より、試料表面の凸部が選択的に除去されることで成長セクターによる段差も除去可能であることが明らかになった。また、40分の加工で横型研磨装置では120分で到達した研磨面性状と同等に鏡面化することがわかった。しかし、圧力が4倍大きいため、紫外光による効果であるとは判断できない。今後、紫外光波長による比較を行うためには、縦型研磨装置の圧力負荷機構を改善する必要がある。



(a) Photograph

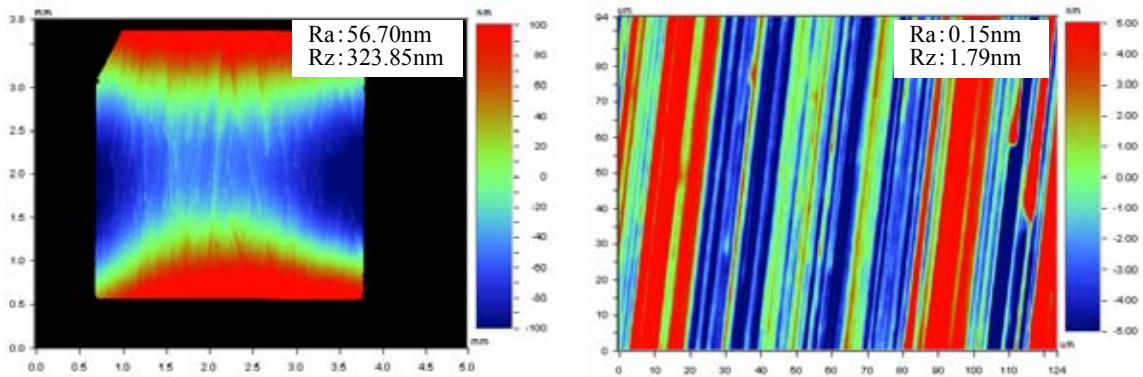


(b) Schematic diagram

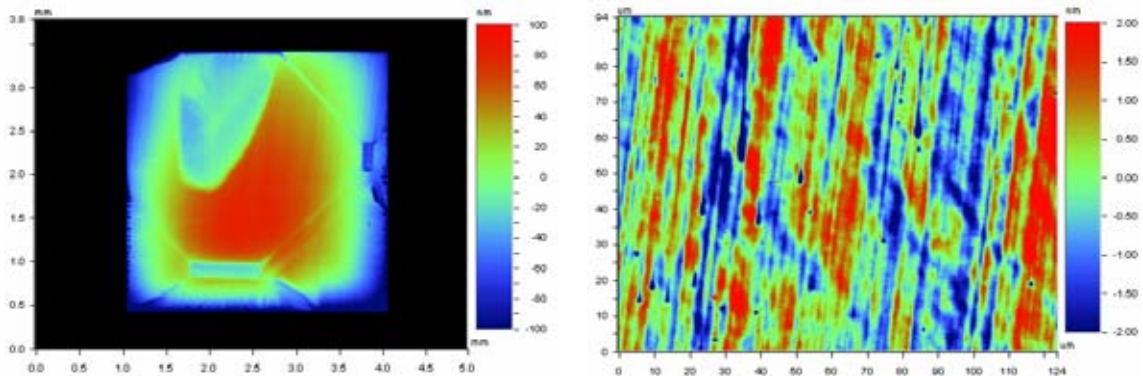
Fig.4.8 Vertical type UV-polishing device

Table 4.4 Experimental conditions

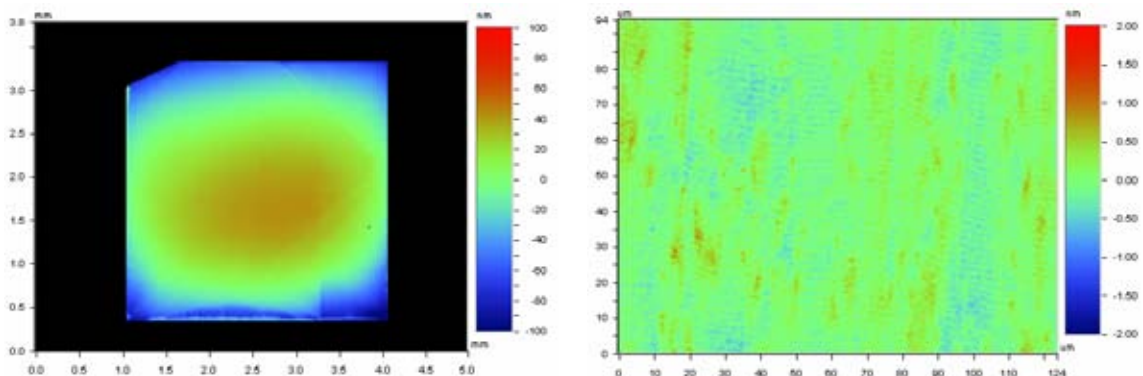
Diamond size		3.0mm × 3.0mm × t1.0mm
Diamond rotational speed		1500 rpm
Quartz disc rotational speed		3 rpm
Processed time		20min × 2set
Polishing pressure		2.0 MPa
UV-rays	Wavelength	172 nm
	Power	50 mW/cm ²



(a) Before polishing



(b) 20min polished surface



(c) 40min polished surface

Fig.4.9 Optical interferometric images of diamond surfaces (left: whole surface, right: 124µm × 94µm)

4.6 大型ダイヤモンド基板(100)面の紫外光支援研磨

単結晶成長技術の発展により、より大型なダイヤモンド基板が得られるようになり、工具としての利用にとどまっていたダイヤモンドが、工学部品や電子部品などへの応用が現実のものとなりつつある。前節までの研究では、大きさ2~3mm四方のダイヤモンド試料に対して研磨を行ってきた。本節では、約10mm角の大型基板に対して紫外光支援研磨を行う。実際に使用した試料の外観写真を Fig.4.10 に示す。また、Fig.4.11 に試料の一部分の光学顕微鏡写真を示す。非常に深い多数の傷があることから、表面が機械的に研磨されていることがわかる。この試料1枚しか用意できなかったため、実験装置は横型研磨装置を使用した。実験条件を Table 4.5 に示す。



Fig.4.10 Photograph of large size diamond wafer

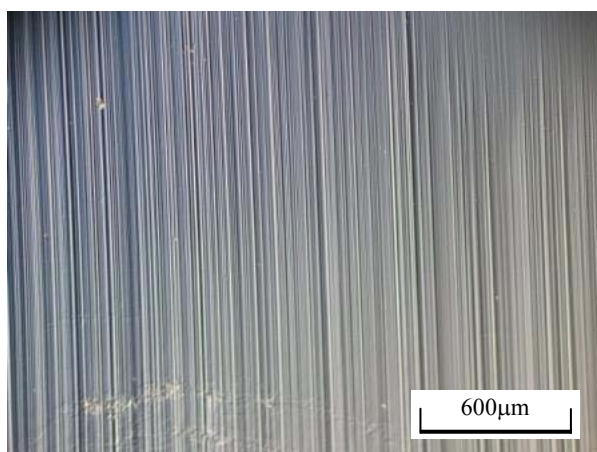


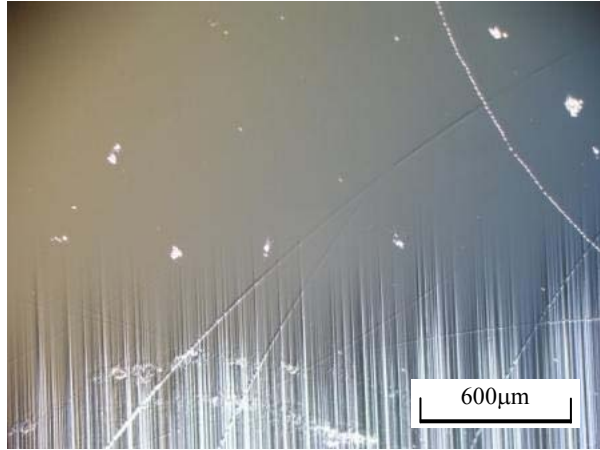
Fig.4.11 Optical microscope image of large size diamond surface (before polishing)

Table 4.5 Experimental conditions

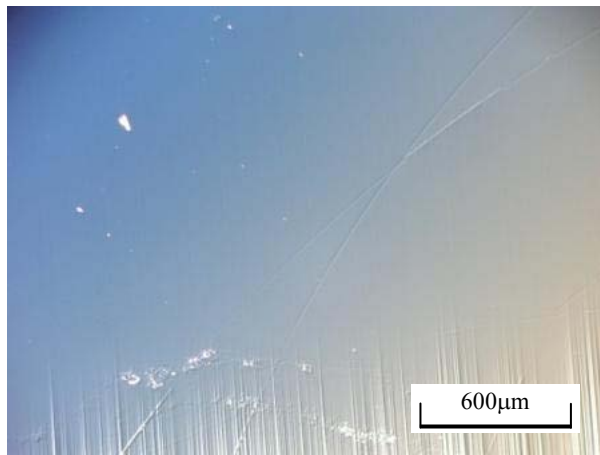
Diamond rotational speed		1250 rpm
Quartz disc rotational speed		1850 rpm
Processed time		60 min/process
Polishing pressure		0.3, 0.6, 1.6 MPa
Oscillation length		6 mm
UV-rays	Wavelength	240~400 nm
	Power	3.5 W/cm ²

Fig.4.12(a)に圧力 0.3MPa で 60 分研磨した表面の光学顕微鏡写真を示す。この結果より、試料上部から加工が進行していることが伺える。試料の裏側が非常に粗く、厚さむらが非常に大きいことから、石英定盤との接触状態が傾いてしまっていると考えられる。さらに 60 分研磨した表面を Fig.4.12(b)に、120 分研磨した表面を Fig.4.12(c)に示す。また、傷のない箇所を WYKO によって $124\ \mu\text{m} \times 94\ \mu\text{m}$ の領域で観察した結果を Fig.4.13 に示す。この結果から明らかなように、加工が進行し、傷が除去された箇所では 0.14nmRa と非常に平滑な研磨面が得られる。しかし、合計 2 時間の研磨以降、表面性状にほとんど変化が見られないことがわかる。したがって、次の 60 分は圧力を 0.6MPa, 1.6MPa と 2 段階に分けて上昇させ、試料全体の平滑化を目指した。これまでに合計約 20 時間の研磨を行い、所期の条痕の大部分を除去することに成功したものの、完全に平滑化されるまでにはいたっていない。

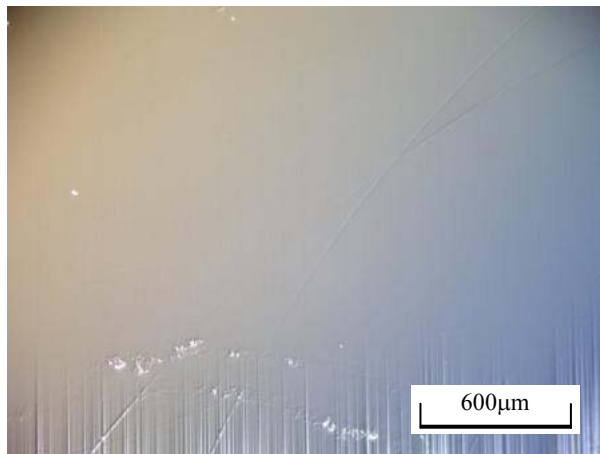
以上の結果より、大型単結晶ダイヤモンド基板の全面平坦化を行うには、まだ多くの課題が残されている。その解決法として提案されるのが、スカイフ法や定圧研削による前加工を裏表両面に対して行い、試料の厚さむらをなくすことで、研磨開始時から試料全体が定盤と接触できるようにすることがあげられる。ただし、平滑化された箇所の粗さは 0.14nmRa と非常に平滑な研磨面が得られているため、今後の研究により大型基板の全面平滑化に期待する。



(a) 60min polished surface



(b) 120min polished surface



(c) 180min polished surface

Fig.4.12 Optical microscope image of large size diamond surface

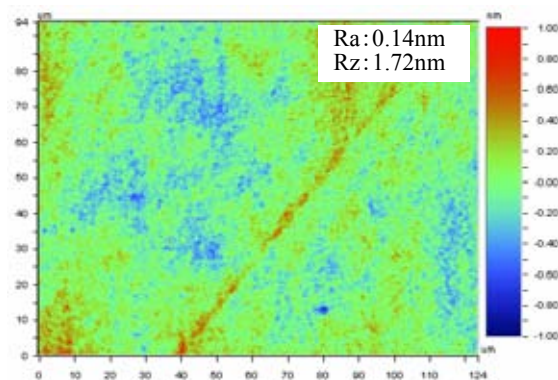


Fig.4.13 Optical interferometric image of 180min polished surface

4.7 本章のまとめ

本章では、物質中最高の硬度を誇るとされる単結晶ダイヤモンドに対して紫外光支援研磨を行った。以下に得られた成果をまとめる。

- (1) 結晶方位の異なる単結晶ダイヤモンド基板に対し紫外光支援研磨を行ったところ、結晶方位によることなく表面粗さ 0.2nmRa レベルの鏡面化が可能であることを明らかにした。ただし、研磨に必要な時間は異なり、もっとも加工が難しいとされる(111)面に対しては(100)面の2倍以上の研磨時間を要した。
- (2) XPS による表面成分分析から加工メカニズムを検証したところ、石英定盤側に炭素の割合が約2倍に増大したことから、 CO や CO_2 として放出されるだけでなく、①ダイヤモンドが塑性流動を生じて石英に凝着する、②石英に炭素原子が拡散する作用が発生していることを明らかにした。
- (3) 紫外光波長の短い縦型研磨装置による単結晶ダイヤモンド(100)面に対する紫外光支援研磨では、40分研磨後に 0.15nmRa , 1.79nmRz と非常に平滑な研磨面が得られた。しかし、装置の使用上、横型高速研磨装置と比較して圧力が4倍大きいため、加工時間が短縮された理由が紫外光による効果であるとは判断できない。今後、紫外光波長による比較を行うためには、縦型研磨装置の圧力負荷機構を改善する必要がある。
- (4) 工学部品や電子部品などへの応用の期待が高まる大型ダイヤモンド基板(100)面に対する紫外光支援研磨を行ったところ、約20時間の研磨を行っても全面平坦化にはいたらなかった。ただし、鏡面化された箇所では表面粗さ 0.14nmRa の高精度な研磨面が得られており、今後、試料自体の厚さむらを除去するための前加工法を検討することで、全面平坦化が可能になると期待される。

第 5 章 紫外光支援超精密研磨による CVD ダイヤモンドおよび PCD の鏡面加工技術

5.1 はじめに

本章では、非金属材料の切削工具や金型材料として普及しつつある CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学気相成長) ダイヤモンドおよび PCD (Poly-Crystalline Diamond : 焼結ダイヤモンド) の高精度加工として紫外光支援研磨による鏡面加工を行い、紫外光照射の有効性を明らかにするとともに、加工条件による研磨面性状および削除率に与える影響を調査することで、加工のメカニズムを明らかにする。紫外光支援研磨は、単結晶ダイヤモンドへの有効性が明らかにされており、ダイヤモンド関連材料である CVD ダイヤモンドおよび PCD にも有効であることが期待される。

5.2 CVD ダイヤモンドの紫外光支援研磨による高精度加工

5.2.1 研磨条件が除去形態に与える影響

光化学反応による除去量が一定であると考え、機械的作用の強い MCP による除去量を小さくすることで、Fig.5.1 に示すように紫外光照射による化学的作用の割合が大きくなり、より高品位な研磨面が得られると考えられる。そこで、この仮説を検証するために、加工パラメータが削除率に与えるについて実験を行い、その後、紫外光有無による加工面品位について WYKO (Veeco, NT-3300) および AFM (SPA300+SPI3700, SII ナノテクノロジー) を使用して詳細に評価した。研磨実験には縦型紫外光研磨装置を使用した。この装置では、Fig.5.2 に示すように、紫外光を装置下側から石英を透過し加工点に直接供給できる構成とした。定盤には紫外光透過率の高い合成石英を使用し、あらかじめラッピングを施すことで適度な粗さを与えた。試料は 12.7mm×12.7mm×t4.7mm の CVD ダイヤモンドを使用した。削除率の測定は、深さ 1mm 幅 1mm の溝を形成した試料を使用し、その深さの減少量をレーザー顕微鏡 (VK-8500, (株) キーエンス) で測定し削除量とした。加工圧力は、本装置で設定できる最小値である 0.14MPa とし、石英定盤側の回転数は 3rpm、試料側の回転数は 1000rpm から 2000rpm を 250rpm 刻みで変化させ、削除率および表面粗さの回転数依存性を検証した。

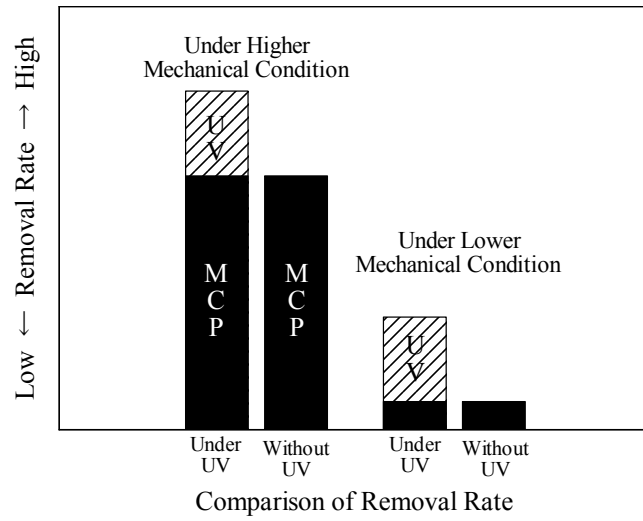
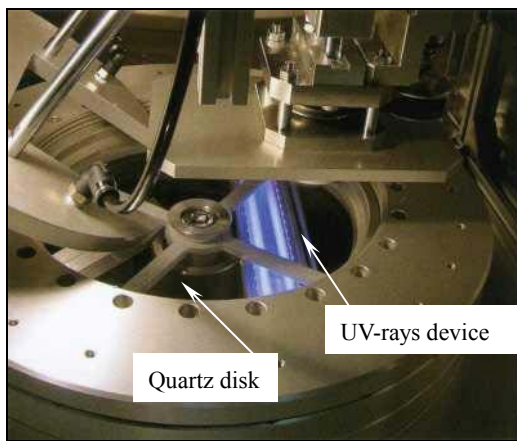
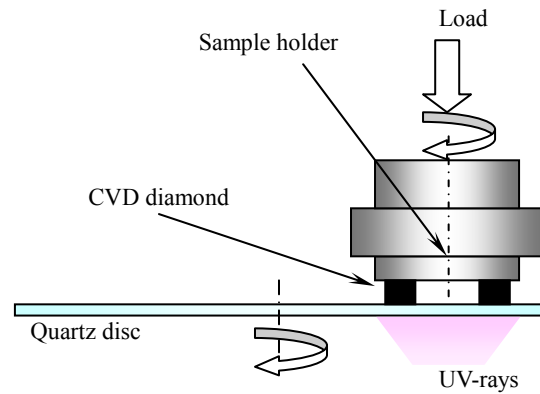


Fig.5.1 Removal hypothesis model of CVD diamond



(a) Photograph



(b) Schematic diagram

Fig.5.2 Vertical type UV-polishing device

Table 5.1 Verification of hypotheses experimental conditions

Rotational Speed (Quartz Disk)	3 rpm
Rotational Speed (Sample)	1000 ~ 2000 rpm
Polishing Pressure	0.14 MPa
Surface Roughness of Quartz Disk (Ra)	0.160 μm
Polishing Time	60 min
Sample size	12.7mm \times 12.7mm \times t4.7mm

上記の仮説を検証するために、まず削除率の回転数依存性から調査した。その結果を Fig.5.3 に示す。紫外光の有無にかかわらず、削除率が試料回転数に対して比例的増加傾向を示すことがわかる。また、紫外光の有無による削除率の差は、回転数に依存することなくほぼ一定であることがわかる。つまり、紫外光照射による化学的要因の機械的要因に対する割合は、回転数が小さくなるほど大きくなる。この結果は、Fig.5.1 に示した仮説を肯定しているといえる。つづいて、紫外光による化学反応の割合が増加することで研磨面品位が向上するという仮説を検証するために、研磨面粗さの回転数依存性を調査した。その結果を Fig.5.4 に示す。この結果より、紫外光照射下における研磨面は、回転数が大きくなるにつれて粗さの大きな面となり、1500rpm を超えると紫外光照射なしにおける研磨面粗さと逆転していることがわかる。したがって、機械的要因を小さくすることで表面性状が向上するという仮説が矛盾しないことを明らかにした。

以上の結果より、回転数は 1000rpm に設定し、紫外光の有無による表面粗さの変化を詳細に検討した。

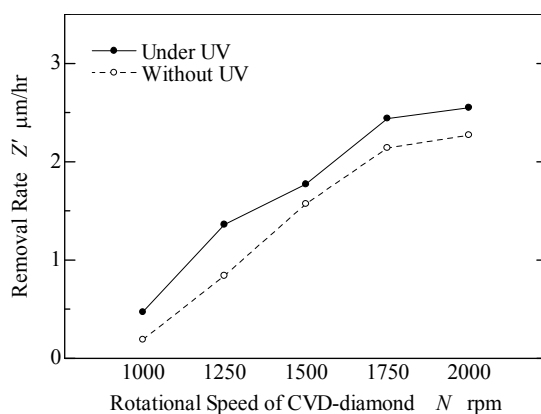


Fig.5.3 Rotational speed dependence of removal rate

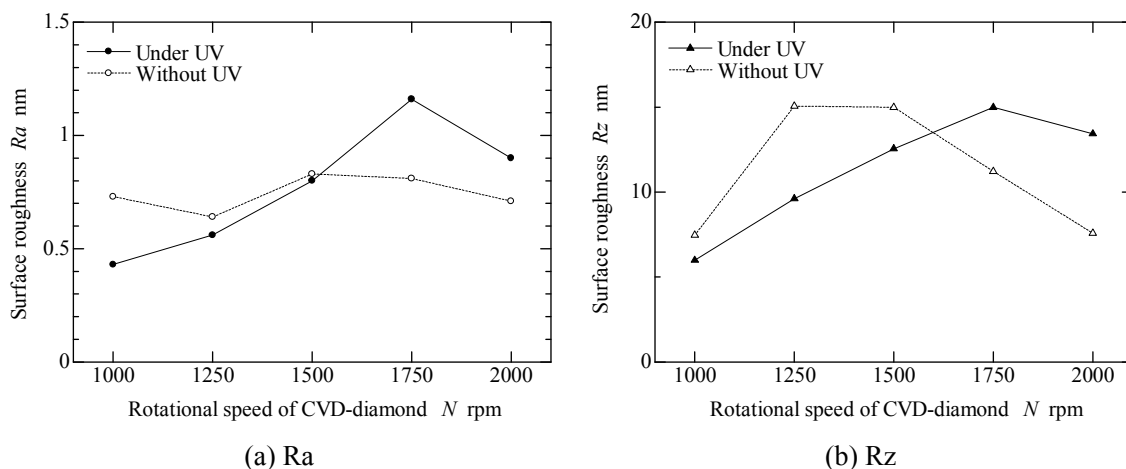
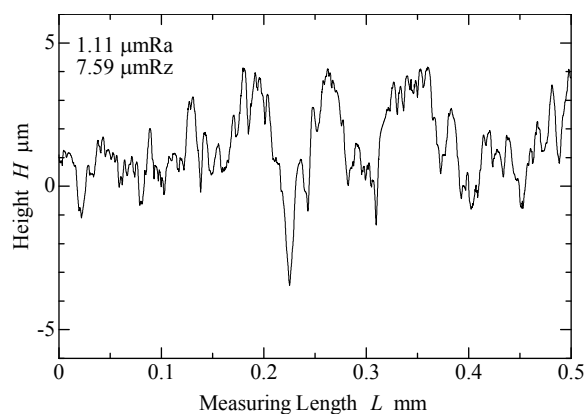


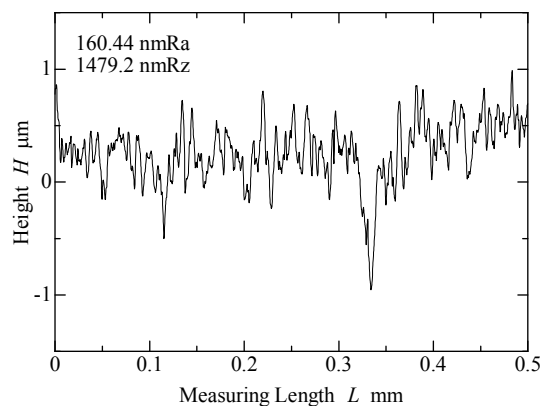
Fig.5.4 Rotational speed dependence of surface roughness

5.2.2 CVD ダイヤモンドに対する紫外光支援研磨における紫外光の効果

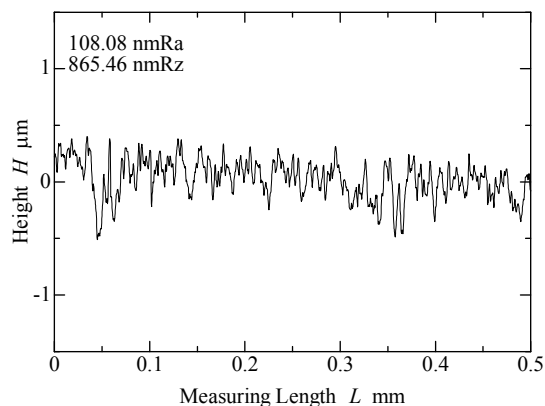
上述の結果を踏まえて、紫外光の有無による研磨面粗さの変化を、WYKO, AFM および SEM (JSM-6390LV, 日本電子株式会社) によって詳細に調査した。削除率については前項と同じ形状の試料で測定した。実験は、あらかじめ 30 分の粗研磨を行なった後、仕上げ研磨を 30 分単位で 2 回行った。粗研磨の加工条件を Table 5.2 に、仕上げ研磨の加工条件を Table 5.3 に示す。前節の結果から、粗加工では石英定盤の回転数を 2000rpm とし、仕上げ加工では 1000rpm に固定した。また、仕上げ加工では GC#2000 によるハンドラップ処理を施した石英と GC#4000 によるラッピング処理を施した石英との粗さの異なる 2 種類の石英を用意した。Fig.5.5 にそれぞれの石英定盤表面の断面プロファイルを示す。この結果からもハンドラップに使用する砥粒が小さいほど平滑になっていることがわかる。工具となる石英定盤が平滑になるほど、研磨時の機械的要因を小さくでき、研磨面性状を向上できると考えられる。また、2 つの石英はそれぞれ異なる UV 透過率を示しており、波長 248nm の UV において GC#2000 は 58%, GC#4000 では 61% である。GC#4000 の方がより透過率が高いことから、GC#2000 に比べてより UV 有無での差を大きくできると考えられる。



(a) BC#150



(b) GD#2000



(c) GC#4000

Fig.5.5 Cross-sectional profile of lapped Quartz discs surface texture

Table 5.2 Conditions of rough polishing

Rotational Speed (Quartz Disk)	3 rpm
Rotational Speed (Sample)	2000 rpm
Polishing Pressure	1.52 MPa
Surface Roughness of Quartz Disk (Ra)	1.11 μm
Polishing Time	60 min
Sample size	4.5mm \times 4.6mm \times t4.7mm

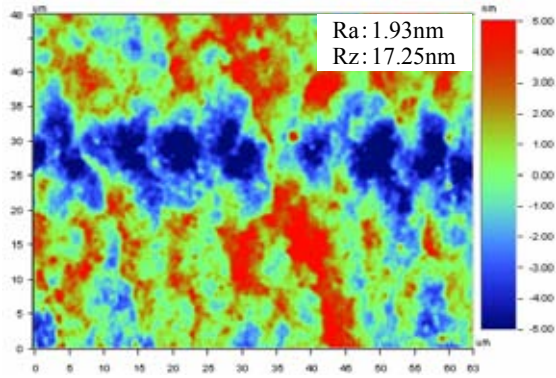
Table 5.3 Conditions of finish polishing

Rotational Speed (Quartz Disk)	3 rpm
Rotational Speed (Sample)	1000 rpm
Polishing Pressure	1.52 MPa
Surface Roughness of Quartz Disk (Ra)	0.160, 0.108 μm
Polishing Time	30 \times 2set min
Sample size	4.5mm \times 4.6mm \times t4.7mm

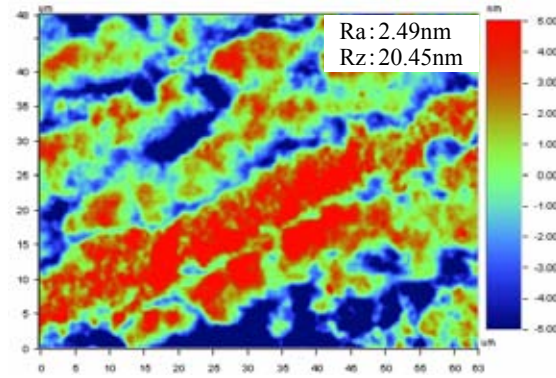
5.2.2.1 GC#2000 によるラッピング処理を施した石英定盤による研磨

研磨面の WYKO による測定結果を Fig.5.6 に示す。紫外光照射の有無にかかわらず、粗加工では全体的に方向性のある段差が存在している。これは、定盤の回転数が高いため、その回転方向に依存する傷が発生しているものと考えられる。紫外光照射なしでの仕上げ研磨では、方向性のある傷が残留している。これは、Fig.5.3 からも明らかなように、紫外光照射なしでは削除率が著しく低いため、十分に除去されていないものと考えられる。また、紫外光照射による化学的作用がないため、ダイヤモンド粒子の方位により除去量に差が発生した可能性もあげられる。一方、紫外光照射ありの研磨面では、30 分の研磨で 1nmRa 以下の平滑な平面を得ている。60 分の研磨で 0.53nmRa まで達しており、非常に高精度に加工可能であることがわかる。紫外光照射によって削除率が向上したことに加え、ダイヤモンドが有する異方性に依存することなく平坦化が進んだ結果といえる。

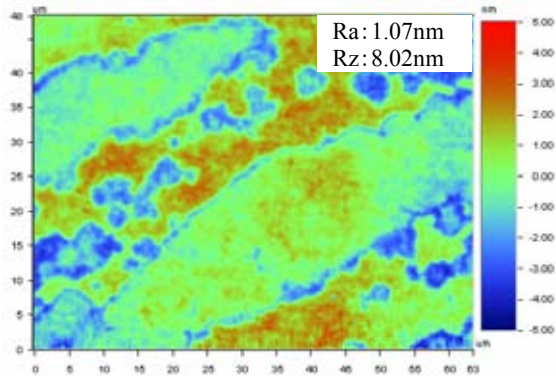
Fig.5.7, Fig.5.8 にそれぞれ紫外光照射なしおよび紫外光照射下における研磨面の AFM による $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 測定結果を示す。AFM の結果からも紫外光照射により、凹凸が縮小していることがわかる。断面プロファイルでの結晶粒間段差は、紫外光なしでは 3.5nm から 4nm であるのに対し、紫外光照射下では約 2nm まで小さくなっている。この結果から、紫外光によってダイヤモンドの結晶方位による除去量の差が減少していることがわかる。



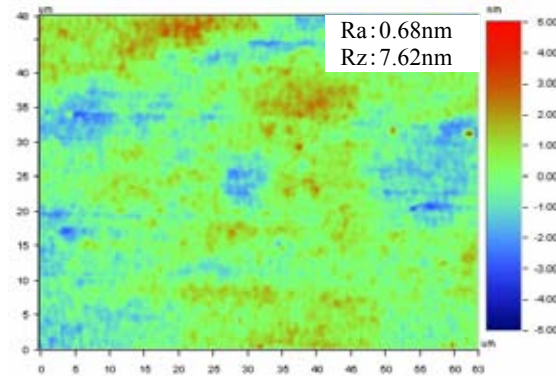
(a) Rough polishing without UV-irradiation



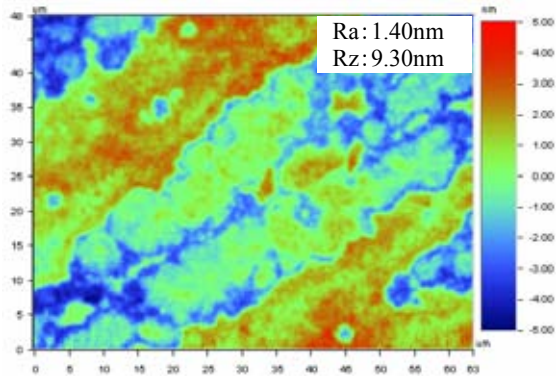
(b) Rough polishing under UV-irradiation



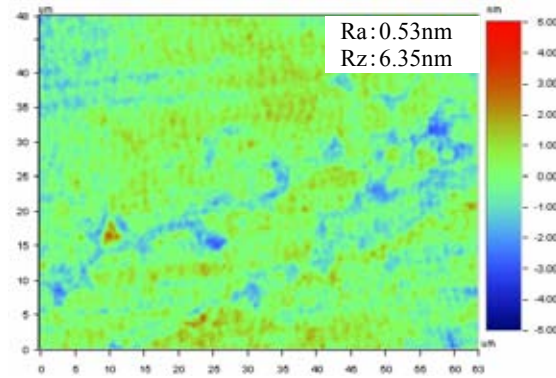
(c) 30min finishing without UV-irradiation



(d) 30min finishing under UV-irradiation

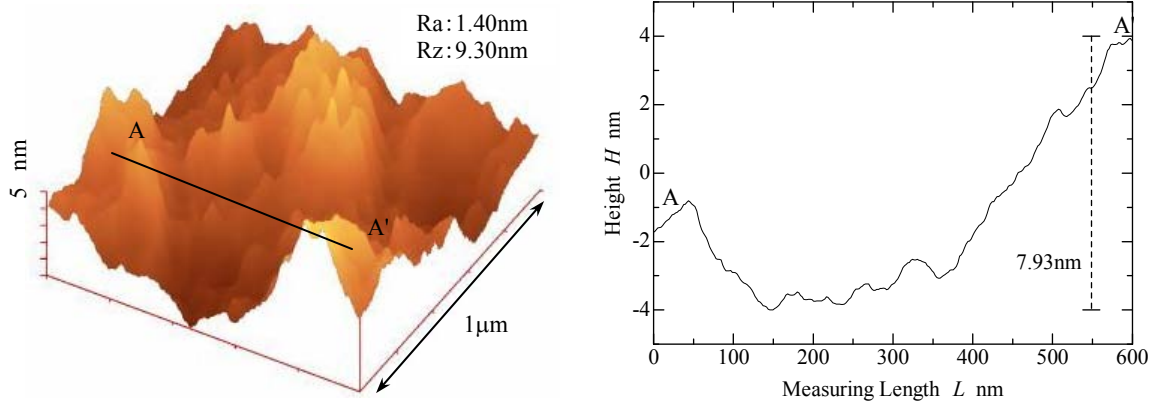


(e) 60min finishing without UV-irradiation

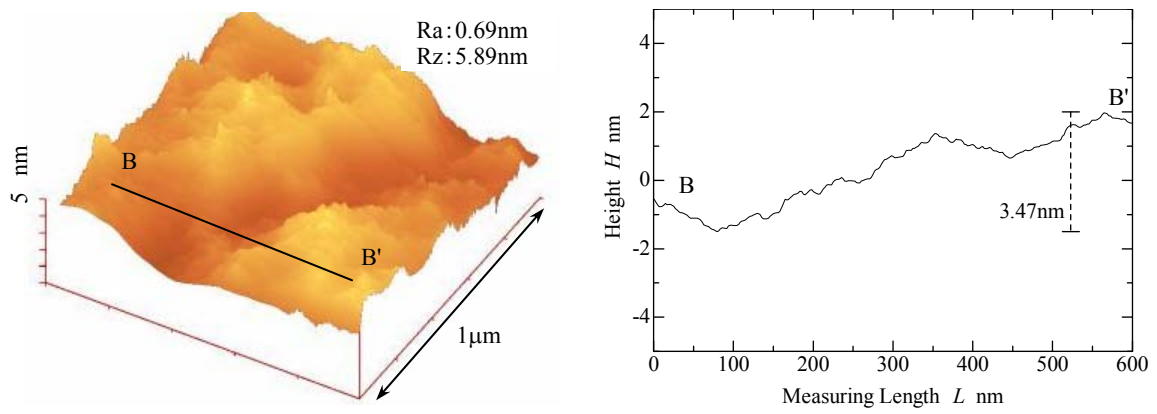


(f) 60min finishing under UV-irradiation

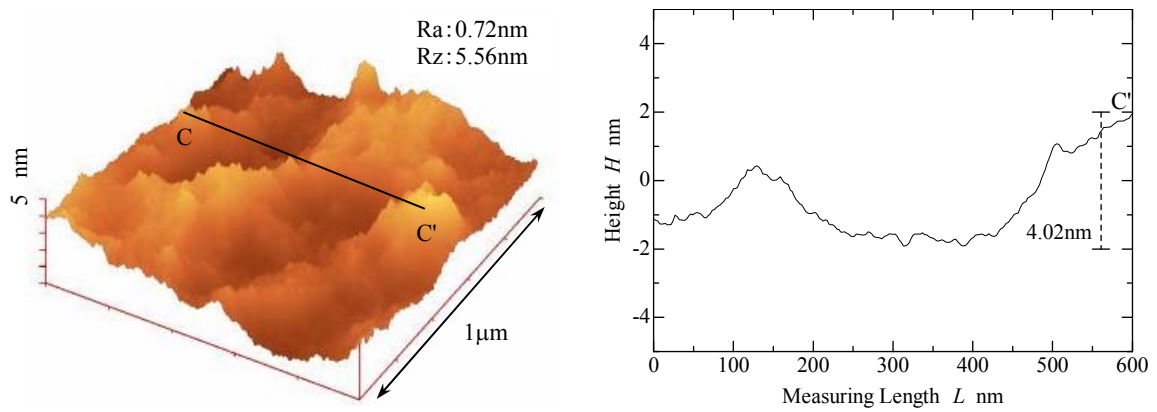
Fig.5.6 Optical interferometric images of polished surface using GC#2000 Quartz disc



(a) Rough polishing without UV-irradiation

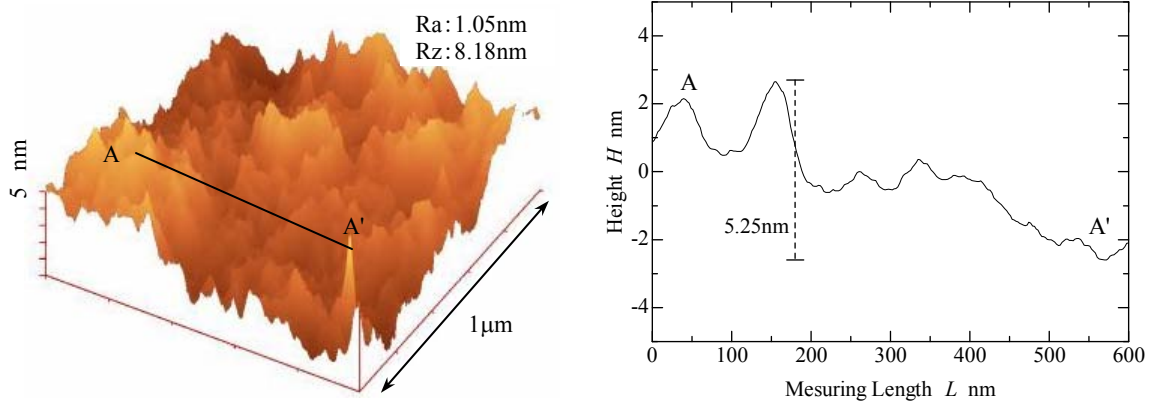


(b) 30min finishing without UV-irradiation

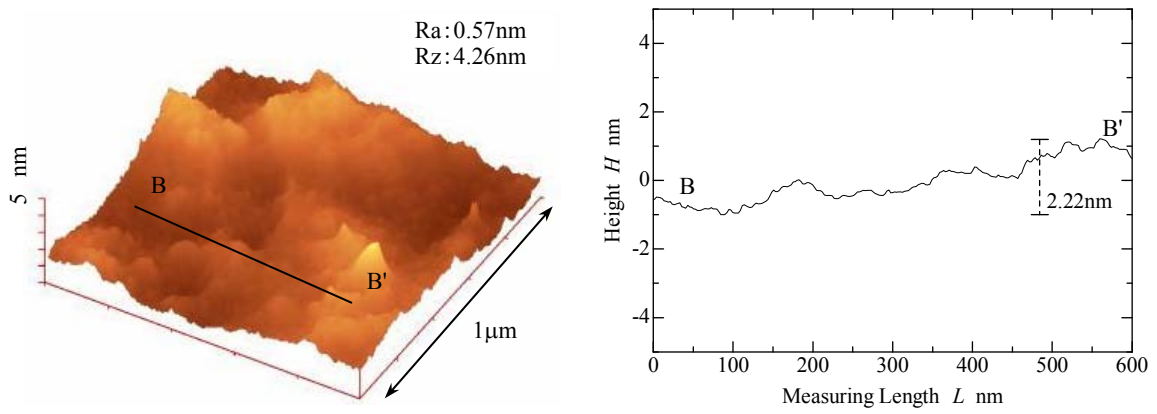


(c) 60min finishing without UV-irradiation

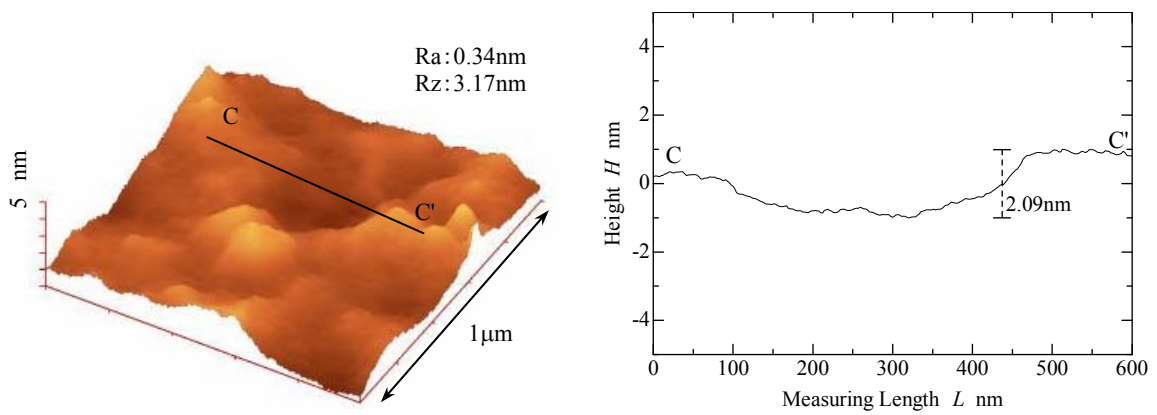
Fig.5.7 AFM images of polished surface using GC#2000 Quartz disc without UV-irradiation



(a) Rough polishing under UV-irradiation



(b) 30min finishing under UV-irradiation



(c) 60min finishing under UV-irradiation

Fig.5.8 AFM images of polished surface using GC#2000 Quartz disc under UV-irradiation

5.2.2.2 GC#4000 によるラッピング処理を施した石英定盤による研磨

研磨面の WYKO による測定結果を Fig.5.9 に示す. 5.2.2.1 節と同様に, 紫外光照射によって凹凸が小さく非常に平滑な研磨面が得られていることがわかる. また, 60 分での到達粗さは 0.48nmRa と GC#2000 によるラッピングを施した石英定盤を使用して研磨した CVD ダイヤモンド表面より面性状が向上している. これは, 石英定盤表面がより平滑になることで, CVD ダイヤモンドとの接触面積が増加し, 真実圧力が低減されたことで機械的材料除去の割合が小さくなったためと考えられる. Fig.5.10 および Fig.5.11 に示した AFM による $5\mu\text{m}$ 四方の測定結果においても, 同様に紫外光照射によって段差が縮小した.

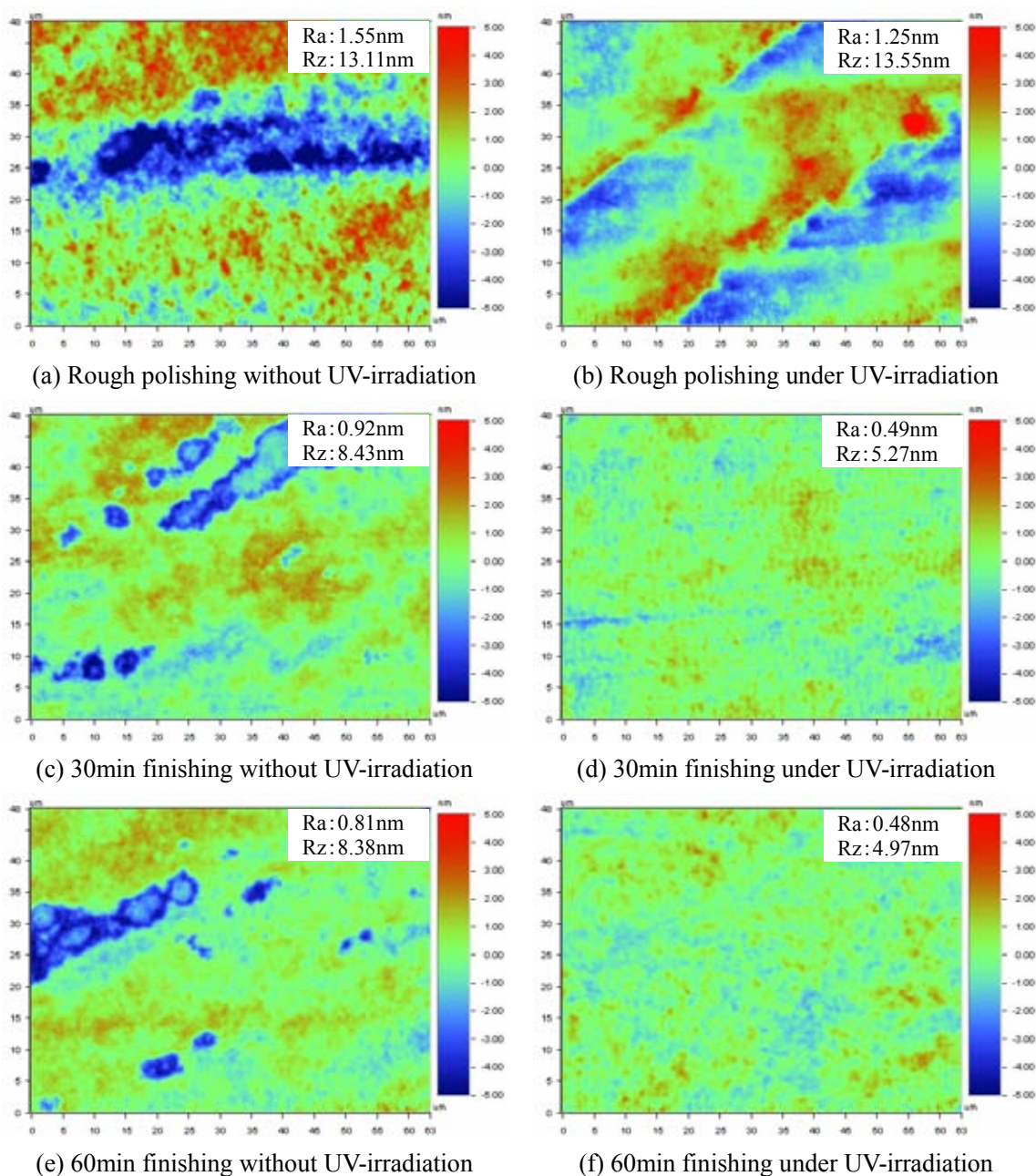
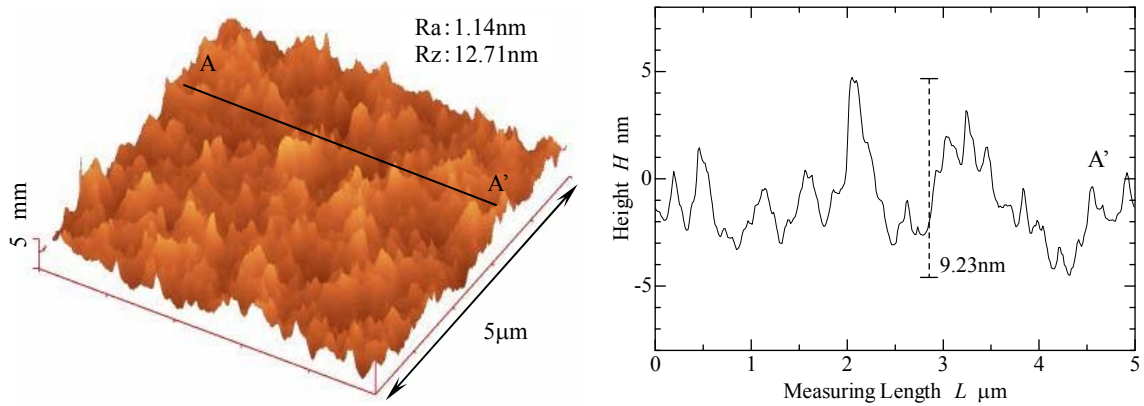
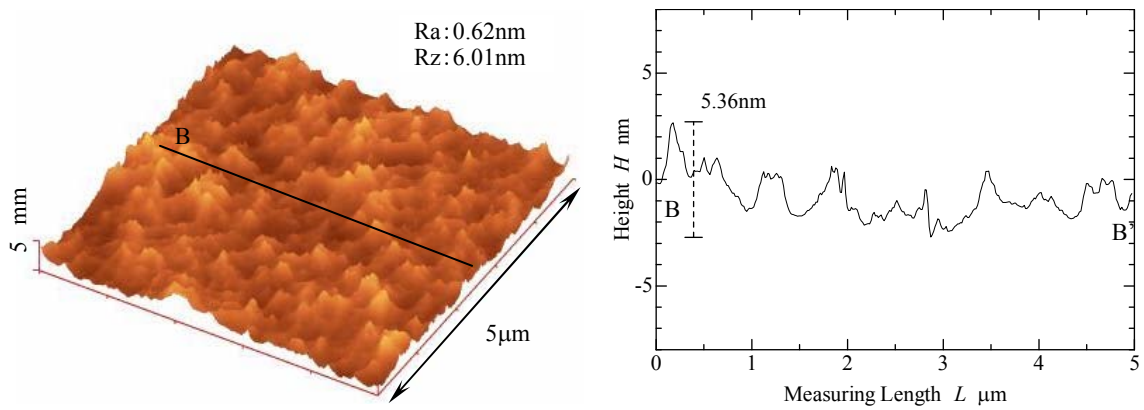


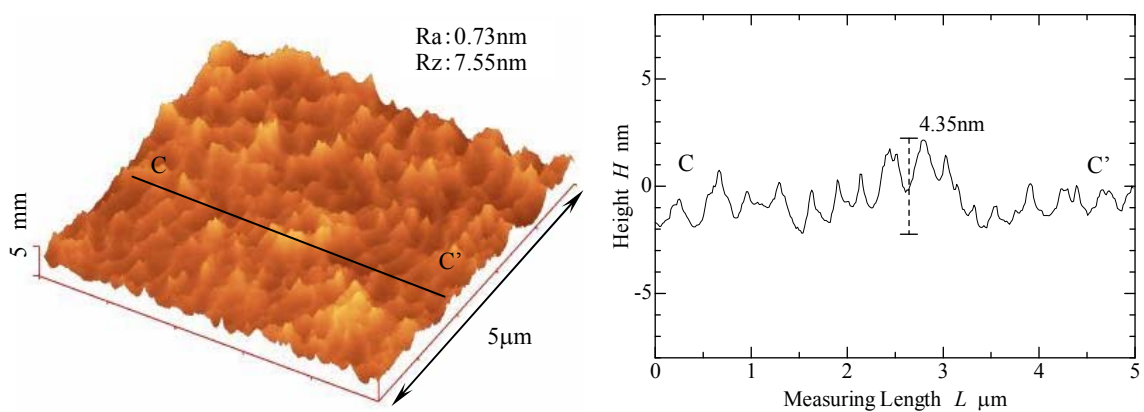
Fig.5.9 Optical interferometric images of polished surface using GC#4000 Quartz disc



(a) Rough polishing without UV-irradiation

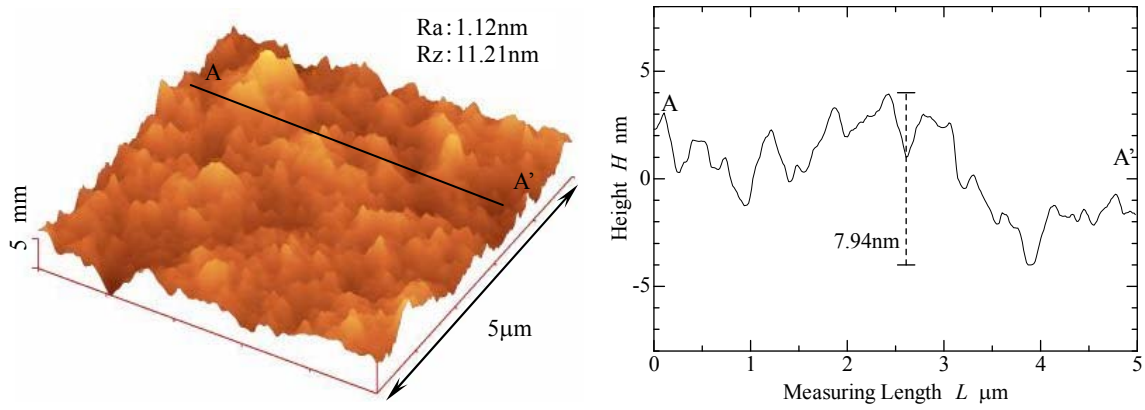


(b) 30min finishing without UV-irradiation

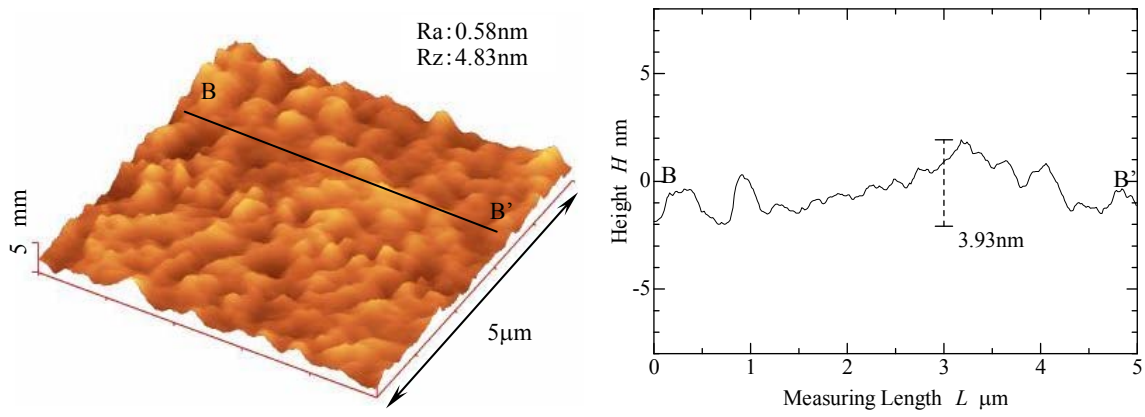


(c) 60min finishing without UV-irradiation

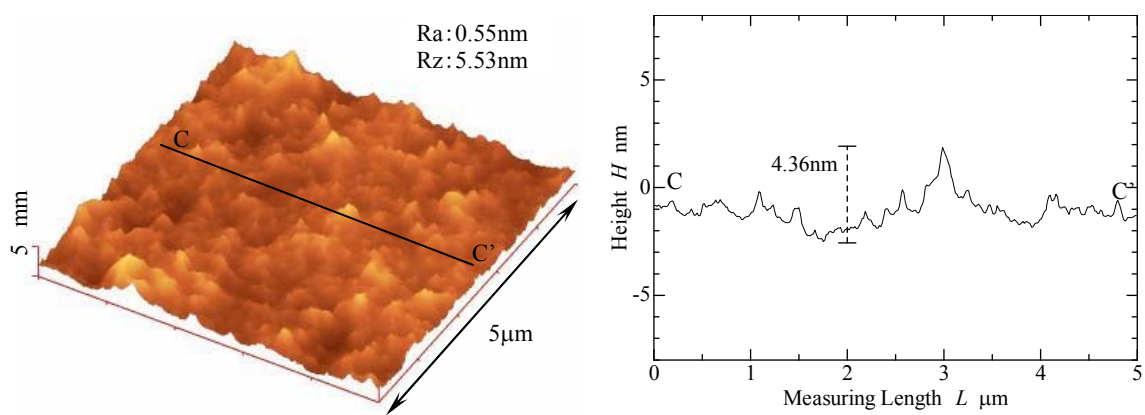
Fig.5.10 AFM images of polished surface using GC#4000 Quartz disc without UV-irradiation



(a) Rough polishing under UV-irradiation



(b) 30min finishing under UV-irradiation



(c) 60min finishing under UV-irradiation

Fig.5.11 AFM images of polished surface using GC#4000 Quartz disc under UV-irradiation

5.2.2.3 削除率の比較

2種類の石英定盤を用いてCVDダイヤモンドの紫外光支援研磨を行い、削除率の比較を行った。その結果をFig.5.12に示す。紫外光照射なしでは、GC#4000によるラッピング処理を施した石英定盤では削除率が減少している。これは、石英定盤表面がより平滑になることで、CVDダイヤモンドとの接触面積が増加し、真実圧力が低減されたことで機械的材料除去の割合が小さくなったことを示している。一方、紫外光照射下における研磨では、GC#4000によるラッピング処理を施した石英定盤を使用することで削除率が上昇している。紫外光透過率はGC#2000ラッピング処理定盤に比べGC#4000ラッピング処理定盤が高いため、加工点に供給される紫外光量が増加することで、光化学反応がより活発に行われた結果であると考えられる。

5.2.2.4 除去工程の検証

CVDダイヤモンドの紫外光支援研磨において、CVDダイヤモンド膜の除去・平坦化の仮定を可視化するため、SEMによって表面を観察した。実験にはGC#4000によるラッピング処理を施した石英定盤を使用し、紫外光照射下で加工を行った。その他の実験条件はTable 5.3と同様であるが、加工時間は粗研磨を3分間行った後、8分間の仕上げ加工を7回行った。Fig.5.13に(a)加工前、(b)粗研磨3分後、(c)仕上げ研磨8分後、(d)仕上げ研磨24分後、(e)仕上げ研磨48分後、(f)仕上げ研磨56分後のCVDダイヤモンド表面を示す。研磨前のSEM像より、ダイヤモンド粒子の大きさがおよそ $1\mu\text{m}$ であることがわかる。また、研磨時間の経過に伴ってダイヤモンドが研磨され、約1時間の研磨でダイヤモンド粒子間に段差のない研磨面が得られている。このことから、結晶方位に依存することなくダイヤモンド粒子を研磨可能であることを明らかにした。

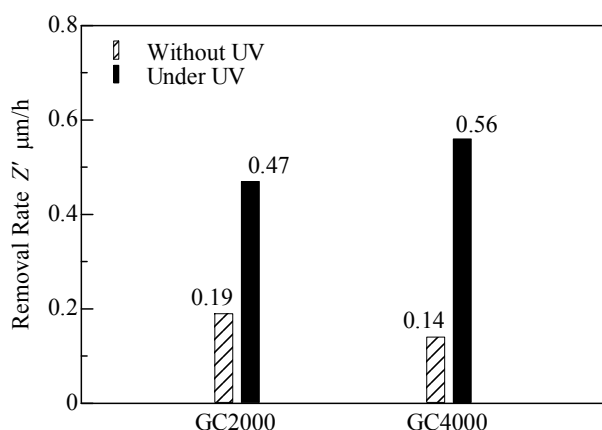
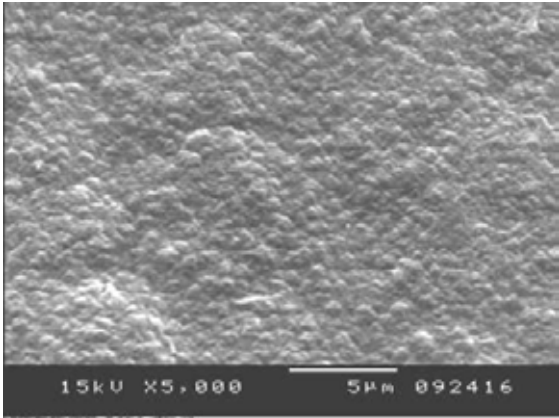
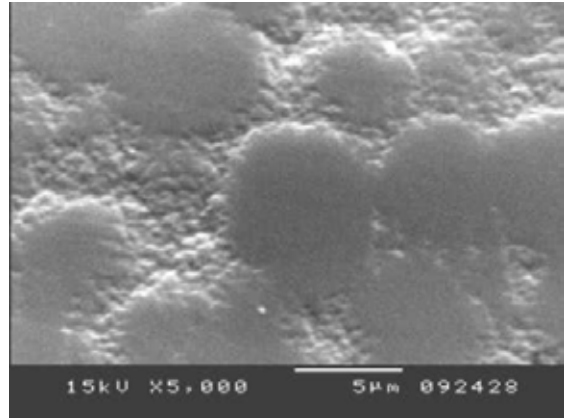


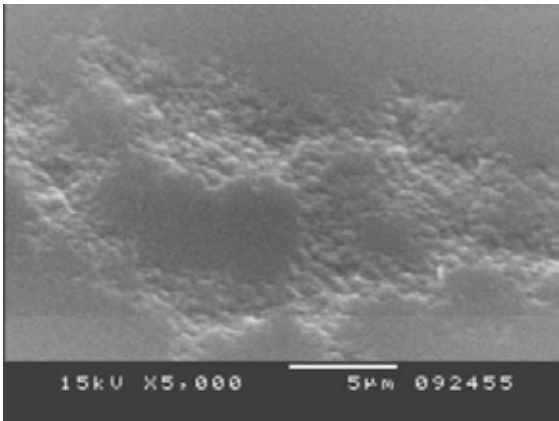
Fig.5.12 Comparison of removal rate



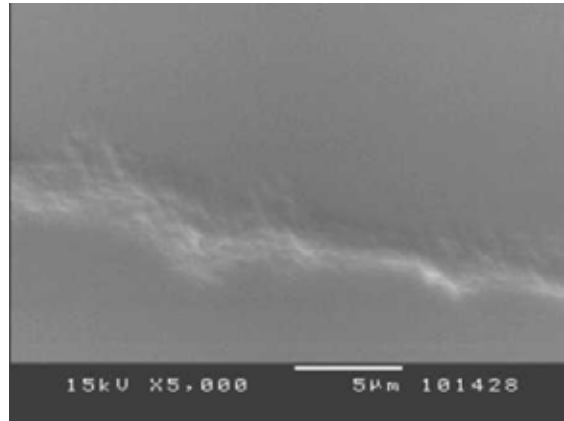
(a) Unprocessed surface



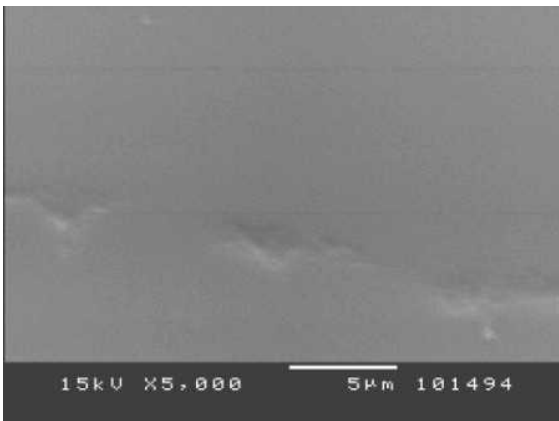
(b) Rough polishing 3min



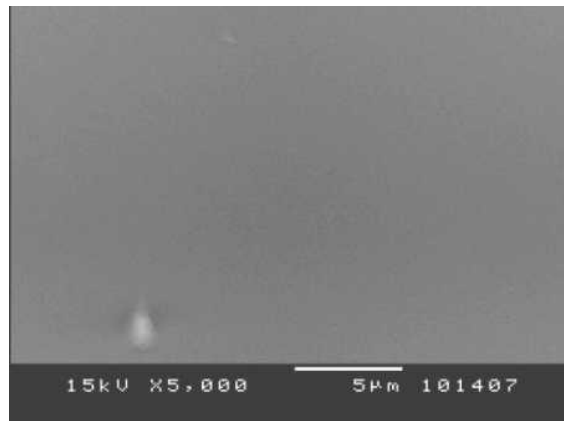
(c) Finish polishing 8min



(d) Finish polishing 24min



(e) Finish polishing 48min



(f) Finish polishing 56min

Fig.5.13 SEM images of removal process

5.2.2.5 CVD ダイヤモンドエッジ部の鋭利化

最後に、工具として CVD ダイヤモンドを利用することを想定し、上面および側面の 2 面研磨を行い、シャープエッジの形成を試み、SEM によってエッジ部分のチップングの評価を行った。その結果を Fig.5.14 に示す。Fig.5.14(a)に示した未加工の CVD ダイヤモンドのエッジ部分は、ダイヤモンド粒子一つひとつが明瞭に確認でき、丸みを帯びた大きな凹凸が存在し、エッジ部の先端半径は非常に大きくなっている。これに対し、Fig.5.14(b)に示した加工後のエッジにはチップングは存在しないことがわかる。さらに高倍率で測定した Fig.5.14(c)においてもチップングは見られず、非常に鋭利なエッジの形成に成功した。

以上の結果より、1nmRa 以下の非常に精度の高い研磨面が得られ、チップングレスのエッジが得られることがわかったため、工具として CVD ダイヤモンドを利用するための仕上げ加工として紫外光支援研磨が有効であることを明らかにした。

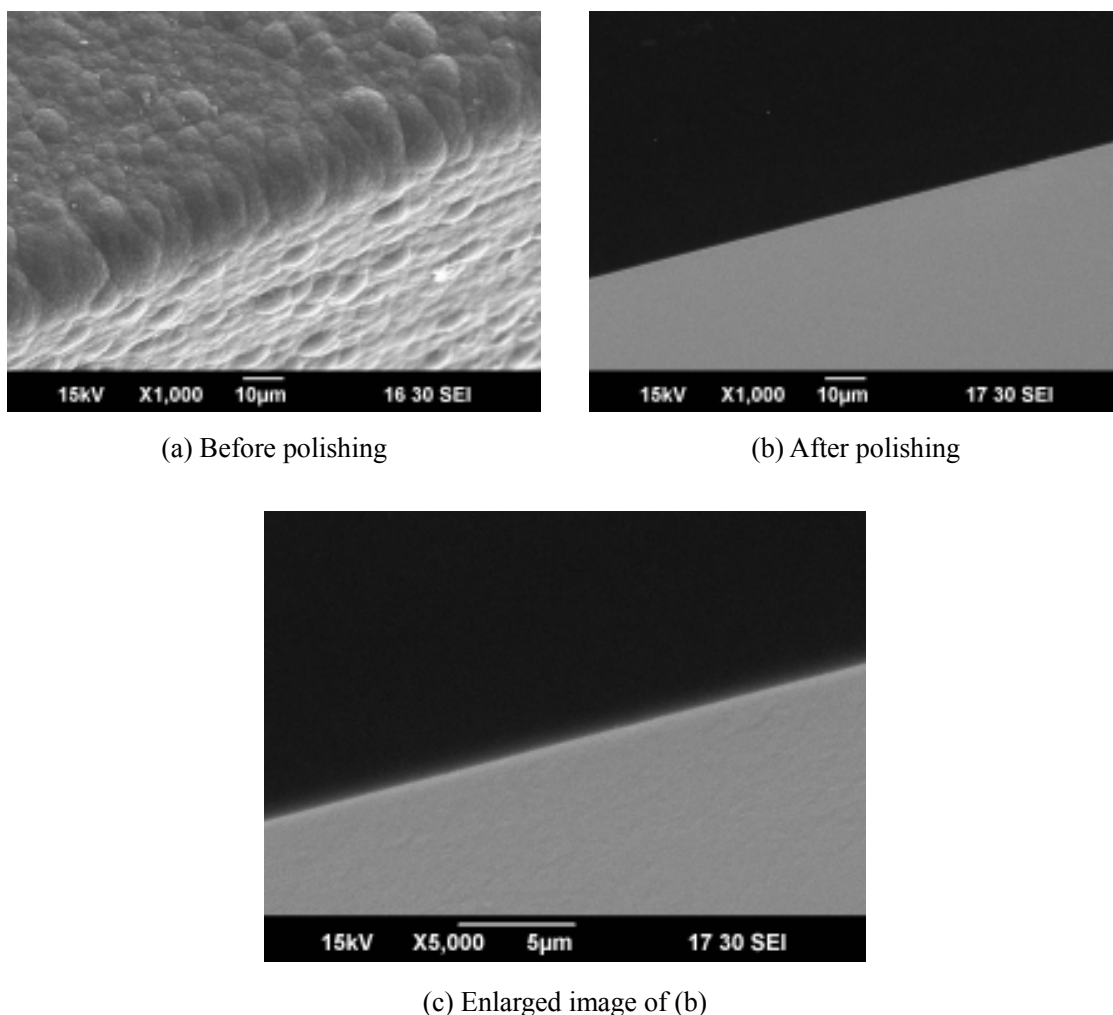


Fig.5.14 SEM images of CVD diamond edge

5.3 PCD の紫外光支援研磨による高精度加工

5.3.1 PCD への紫外光支援研磨の有効性確認実験

PCD は非金属材料の切削工具として利用されており，金型材料への利用も普及しつつある．金型では工具の表面性状が加工物に転写されるため，PCD 表面の高精度な加工法の確立が急務となっている．本節では，SiC 単結晶や CVD ダイヤモンドに対して有効である紫外光支援加工を PCD へ応用するため，PCD に対する紫外光支援研磨法の有効性を調べるため，紫外光照射の有無による加工特性の違いを検証する．Fig.5.15 に実験装置として用いた横型研磨装置の外観および模式図を示す．研磨加工には工具として，直径 50mm の石英定盤を使用した．石英定盤はハンドラップによる前処理を施した．実験は，紫外光照射下での PCD 加工実験，および紫外光を照射せずに石英定盤のみでの PCD 加工実験を行い，紫外光の存在が PCD 加工に与える影響について検証した．実験装置は，石英板側からバネによって荷重をかけ，PCD と石英定盤を互いに高速回転させ定圧接触させ，研磨効率の向上および石英工具の損傷軽減のために PCD 側には揺動を与える．紫外光援用研磨の場合には，PCD 先端の上部斜めおよび石英定盤裏側から照射した．

実験条件を Table 5.4 に示す．本実験では，ダイヤモンド粒子径が大きい PCD を用いることで紫外光照射の有無による表面性状の差異が顕著に現れると考え，ダイヤモンド粒子径が 25 μm の PCD を使用した．

Table 5.4 Experimental conditions of UV-irradiation effect

Contained diamond size		25 μm
PCD size		6.3mm \times 4.5mm \times t3.5mm
Oscillation length		6 mm
PCD rotational speed		1250 rpm
Quartz disc rotational speed		1250 rpm
Processed time		90 min
Polishing pressure		1.0 MPa
UV-rays	Wavelength	240 ~ 400 nm
	Power	3.5 W/cm ²

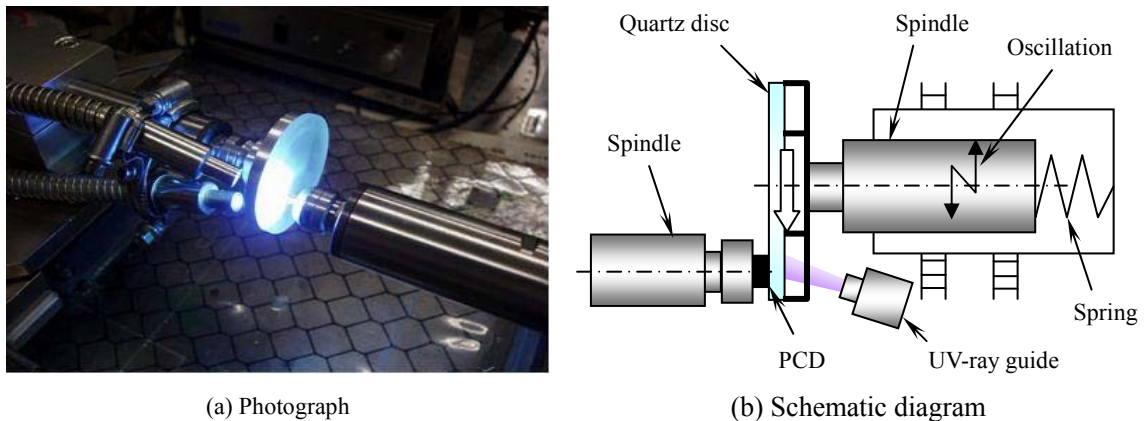
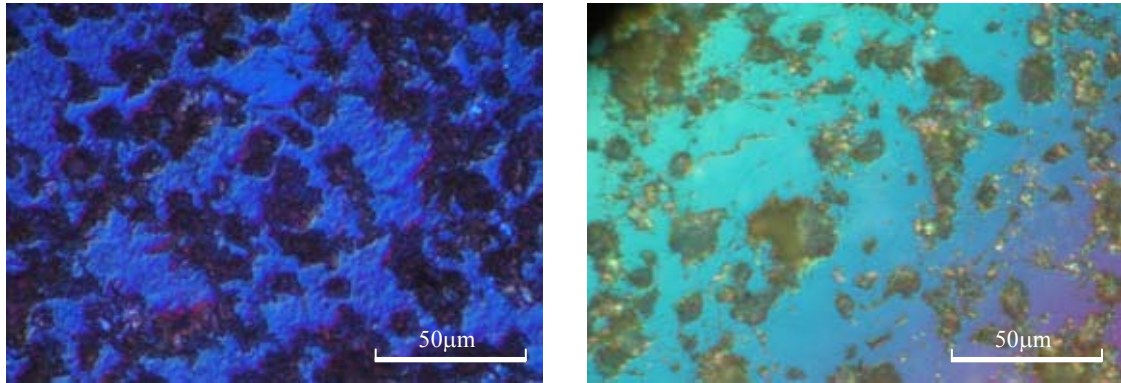


Fig.5.15 Horizontal-spindle UV-polishing device

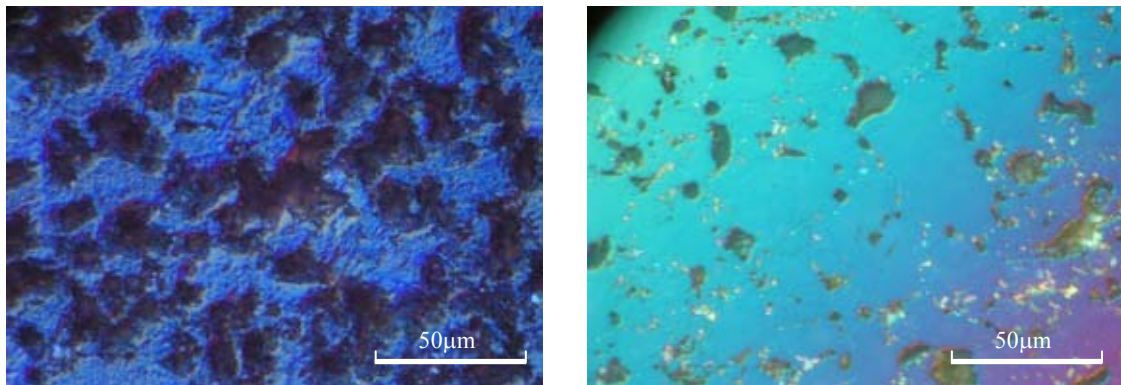
表面の気孔（くぼみ）に注目して，観察した光学顕微鏡写真を Fig.5.16 に示す．紫外光照射なしでは焼結体の粒子間には多くの気孔が観察され，気孔の大きさは大きなもので約 $20\mu\text{m}$ であった．しかし，紫外光照射下ではこの気孔は明らかに縮小し，その数も減少している．一方，ダイヤモンド粒子面は拡大しており，その面積比は，紫外光照射下における研磨によって明らかに大きくなっている．また，Table 5.5 に触針式粗さ計（ α -STEP : KLA テンコール(株)）による表面粗さ測定結果（測定長 : 0.5mm ）を示す．表面粗さは研磨前では 110nmRa 前後であったものが，紫外線照射なしでは約 45nmRa であるのに対し，紫外線照射有りでは約 25nmRa であった．紫外線照射なしの場合でも，石英定盤による研磨で表面粗さは向上しているが，紫外線照射下での研磨でさらに表面粗さが向上していることがわかる．また，AFM によって紫外光照射の有無による研磨面性状の違いを詳細に検証した．その結果を Fig.5.16 に示す．どちらの研磨面にも気孔が認められるが，この気孔はダイヤモンド粒子の脱落および結合助剤であるコバルトの優先的除去による段差であると考えられる．(a)に示した紫外光照射なしでの研磨面には気孔が多数発生しているのに対し，(b)に示した紫外線照射下での研磨面には，平坦面の面積比が高くなり，ダイヤモンド粒子が平滑化されていることがわかる．これらのことから，PCD の研磨において，紫外光照射によって研磨面の品位が向上することを確認した．しかし，Fig.5.17 に示した触針式粗さ計による試料全体での形状測定結果では $1\mu\text{m}$ 弱の端部だれが生じていることがわかる．これは，PCD 試料を高速で回転させているため，試料中心部と端部で研磨の速度差が生じ削除率に変化が生じる．また，試料と石英定盤の研磨面のわずかな傾きにより Fig.5.18 のような位置関係となり，中心部が高く研磨されることは明らかであった．さらに，実験装置の剛性も研磨面の品位に影響を及ぼすと考えられる．

Table 5.5 Surface roughness (Ra) of PCD

	Before UV-polishing	After UV-polishing
Without UV-irradiation	101.4 nm	46.2 nm
Under UV-irradiation	117.4 nm	25.2 nm

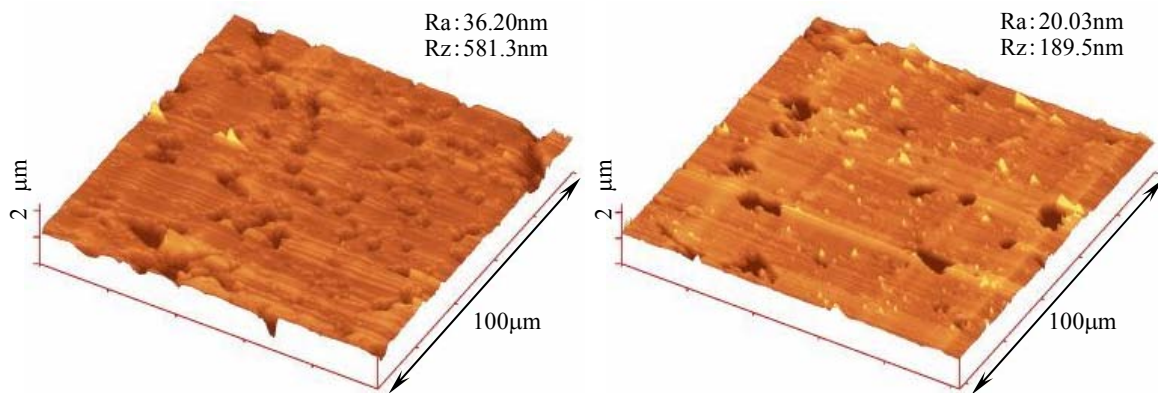


(a) Without UV-irradiation (left : before polishing, right: after polishing)



(b) Under UV-irradiation (left : before polishing, right: after polishing)

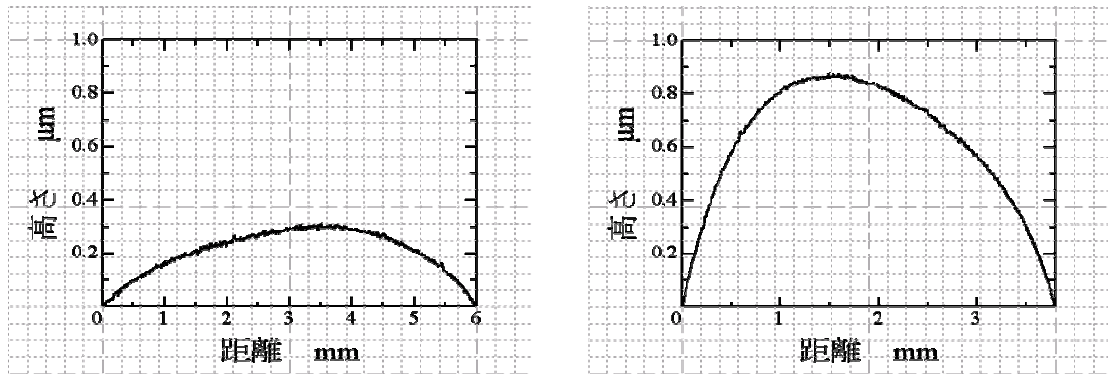
Fig.5.16 Optical microscope image of PCD surfaces



(a) Without UV-irradiation

(b) Under UV-irradiation

Fig.5.17 AFM images of polished PCD surfaces



(a) Longitudinal profile

(b) Lateral profile

Fig.5.18 Cross-sectional profiles of polished PCD surface

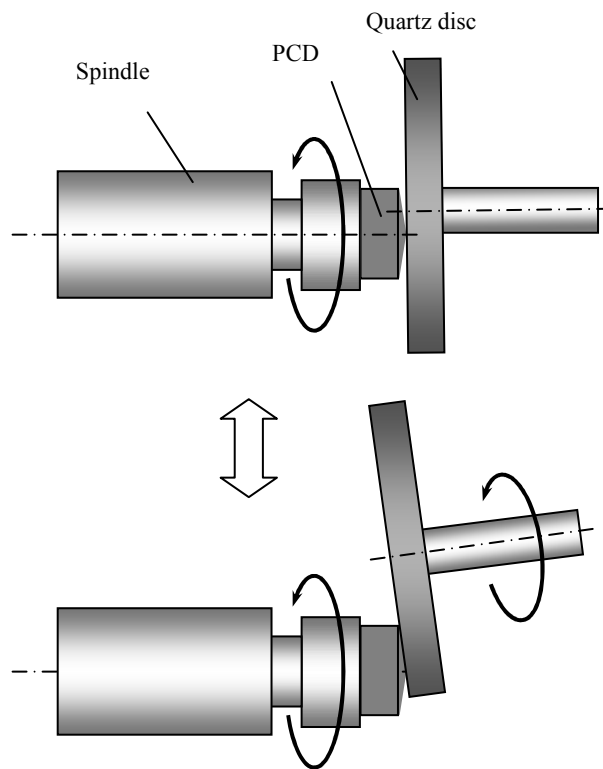


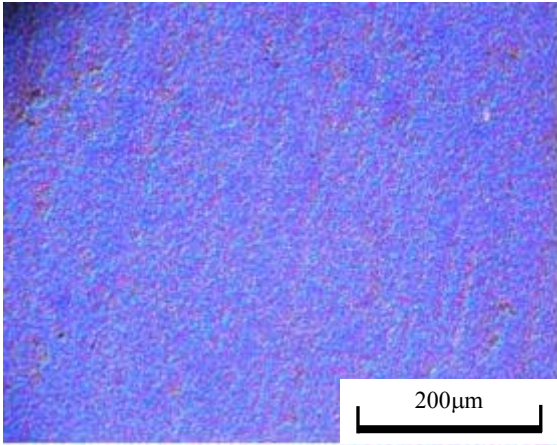
Fig.5.19 Schematic drawing of machine stiffness effects

5.3.2 ダイヤモンド粒子径の異なる PCD への紫外光支援研磨

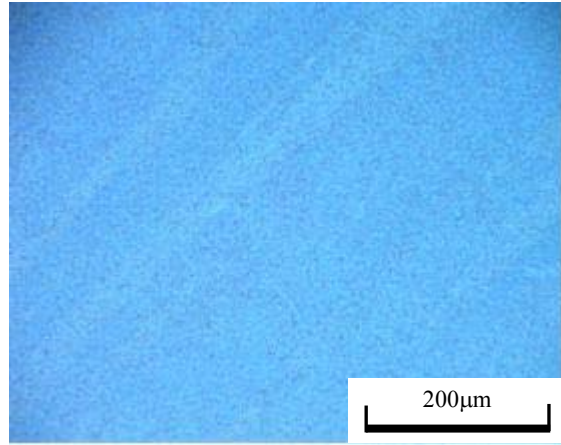
5.3.1 節において PCD への紫外光支援加工の有効性を確認したため、含有ダイヤモンド粒子径の異なる PCD について研磨実験を行った。PCD を構成する微粒ダイヤモンドには超微粒から粗粒まで幅広くあり、用途により粒径を選択し使用されている。ここでは、含有ダイヤモンド粒子径が 0.5 μm (DA200, 住友電気工業株式会社), 2 μm (CTB002, Element six 社), 25 μm (compax1500, Diamond innovations 社) の PCD に対して紫外線照射援用研磨実験を行い、加工面の違いを観察した。実験には Fig.5.15 に示した横型研磨装置を使用し、実験条件は Table 5.6 のとおりである。Fig.5.20 に加工前後での PCD 表面の光学顕微鏡写真を示す。ダイヤモンド粒径が大きくなるほど、ダイヤモンド粒子の脱落やコバルトの優先的除去が原因と考えられる穴が多く、そして大きくなっていることがわかる。これは、ダイヤモンド粒径が大きいため、脱落による段差自体が大きくなることに起因している。しかし、ダイヤモンド粒径にかかわらず、加工後には機械的除去痕がなくなり、全体的に平滑化され、段差が少なく平坦面の面積が拡大している。また、触針式粗さ計による表面粗さの測定結果を Fig.5.21 に示す。この結果より、すべての PCD において 1 時間から 2 時間で粗さが飽和状態に近づいていることがわかる。特にダイヤモンド粒径の小さい PCD では、初期粗さが比較的小さいことから、1 時間の研磨で 5.5nmRa, 60.3nmRz と焼結体としては非常に平滑な研磨面になっている。

Table 5.6 Experimental conditions

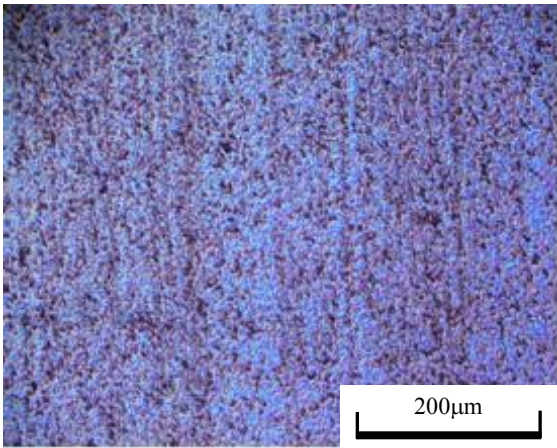
Contained diamond size	0.5 μm , 2.0 μm , 25 μm	
PCD size	5mm \times 5mm \times t3.5mm	
Oscillation length	6 mm	
PCD rotational speed	1250 rpm	
Quartz disc rotational speed	1250 rpm	
Processed time	180min \times 3set	
Polishing pressure	1.0 MPa	
UV-rays	Wavelength	240 ~ 400 nm
	Power	3.5 W/cm ²



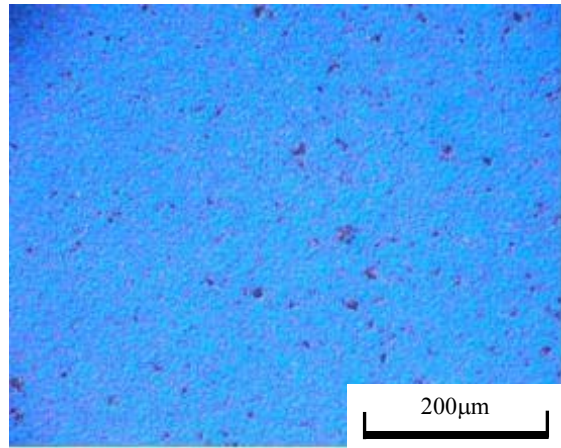
(a) Before polishing (DA200)



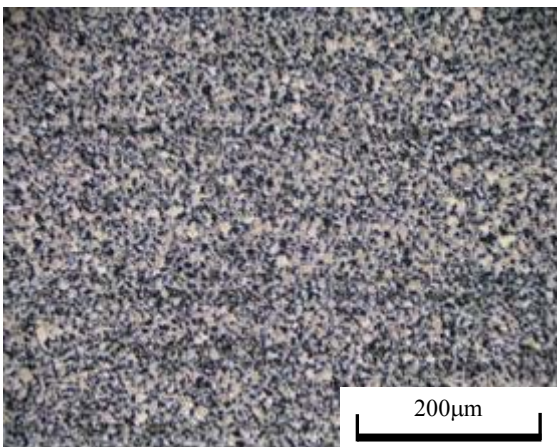
(b) After 180min polishing (DA200)



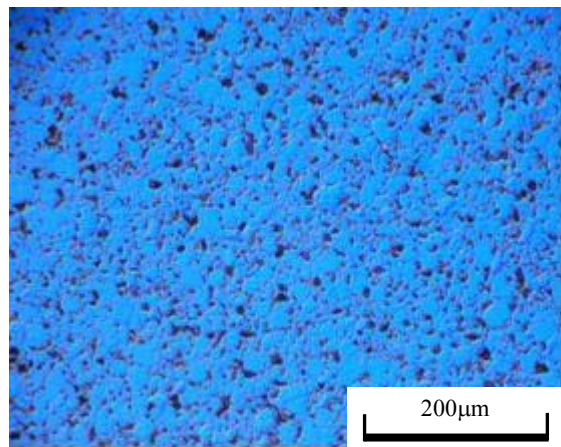
(c) Before polishing (compax)



(d) After 180min polishing (compax)

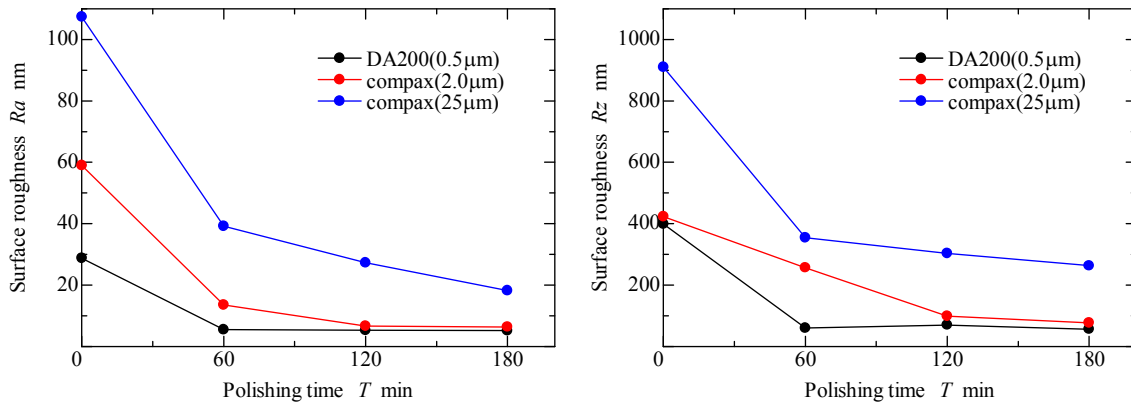


(e) Before polishing (compax)



(e) After 180min polishing (compax)

Fig.5.20 Optical microscope images of various PCD surfaces



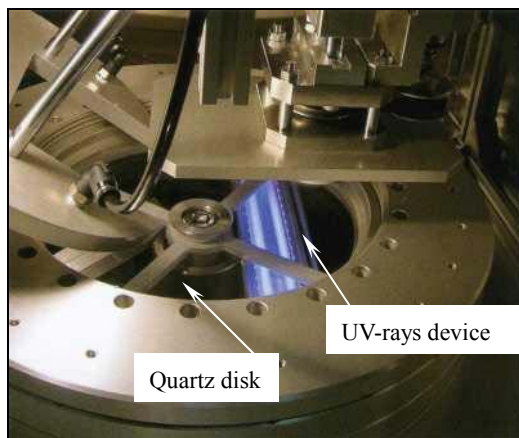
(a) Average roughness Ra

(b) Maximum roughness Rz

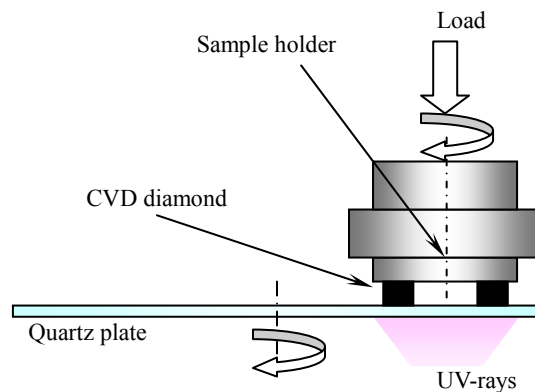
Fig.5.21 Relationship between time and surface roughness

5.3.3 石英定盤表面性状がPCDの研磨に与える影響

前節では、PCDを構成するダイヤモンド粒子の大きさによらず、紫外光支援研磨によって鏡面化可能であることを明らかにした。本節では、より平滑にPCDを研磨するため、石英定盤の表面性状がPCD研磨面に与える影響について調査した。Fig.5.18のように機械剛性および回転数による影響から試料端部にだれが発生したことを考慮し、本実験から、縦型研磨装置を使用した。Fig.5.22に縦型研磨装置の外観写真と模式図、Fig.5.23に試料ホルダの外観写真を示す。この装置は、石英定盤の直径が200mmと大きいため、試料を3枚取り付けた状態で加工が可能になる。したがって、試料単体が回転することがないため中心部と端部とで速度差が小さくなり、端部だれは抑制されると期待できる。Table 5.7に実験条件を示す。試料にはダイヤモンド粒径0.5μmのDA200を使用した。



(a) Photograph



(b) Schematic diagram

Fig.5.22 Vertical type UV-polishing device

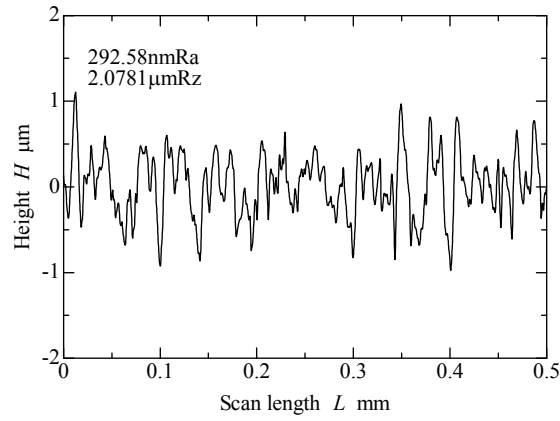


Fig.5.23 Sample holder for vertical polishing device

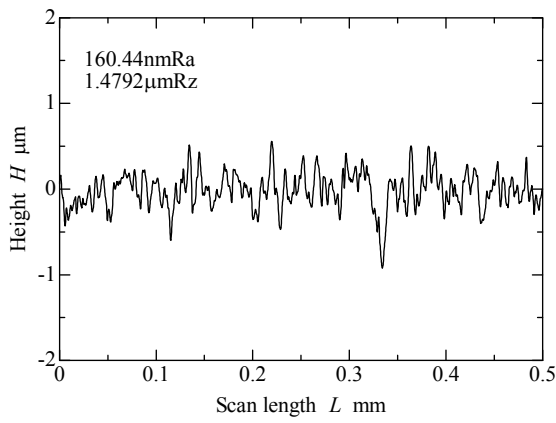
Table 5.7 Experimental conditions

Contained diamond size		0.5 μm
PCD size		5mm \times 5mm \times t3.5mm
PCD rotational speed		1500 rpm
Quartz disc rotational speed		3 rpm
Processed time		10 min
Polishing pressure		1.0 MPa
UV-rays	Wavelength	172 nm
	Power	50 mW/cm^2

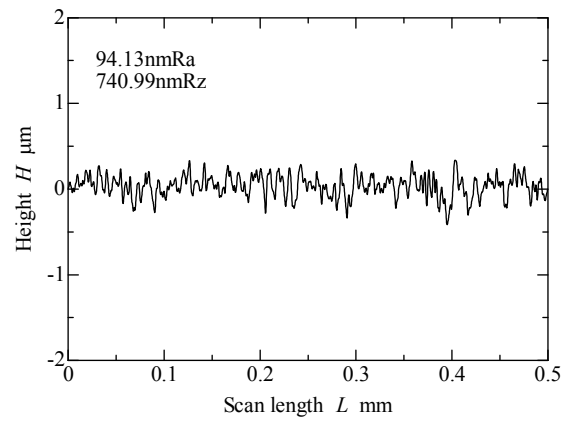
今回の実験では表面粗さの異なる3つの石英定盤を用いて研磨を行った。Fig.5.24に触針式粗さ計によって測定した3つの石英定盤の表面プロファイルを示す。表面処理にはそれぞれGC#800, GC#2000, GC#4000砥粒を用いており、砥粒の細かさに伴って石英の表面粗さが小さくなっていることがわかる。これらの3種類の石英定盤を使用して紫外光支援研磨を行ったPCDの端部だれをWYKOによって測定した。その結果をFig.5.25に示す。実験装置を横型研磨装置から縦型研磨装置に移行することで、端部だれが2分の1程度に抑えられていることがわかる。



(a) GC#800

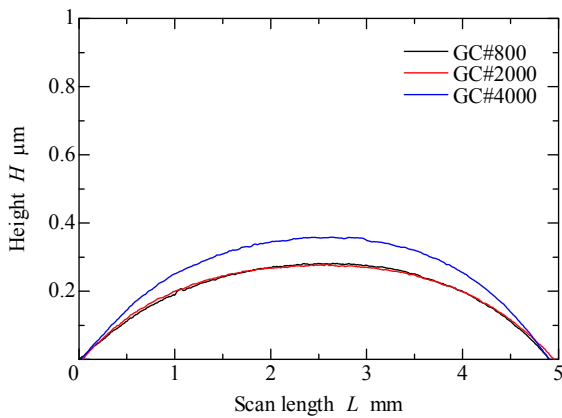


(b) GC#2000

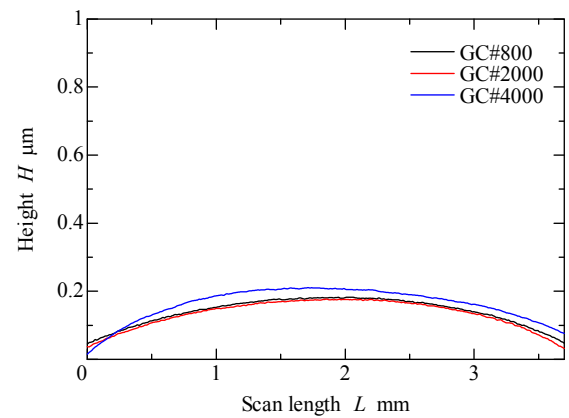


(c) GC#4000

Fig.5.24 Cross-sectional profiles of various Quartz disc



(a) Longitudinal profile

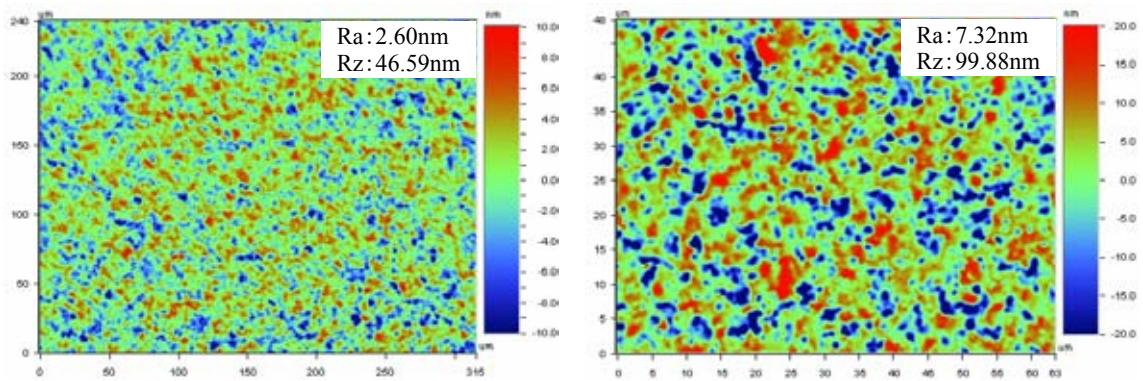


(b) Lateral profile

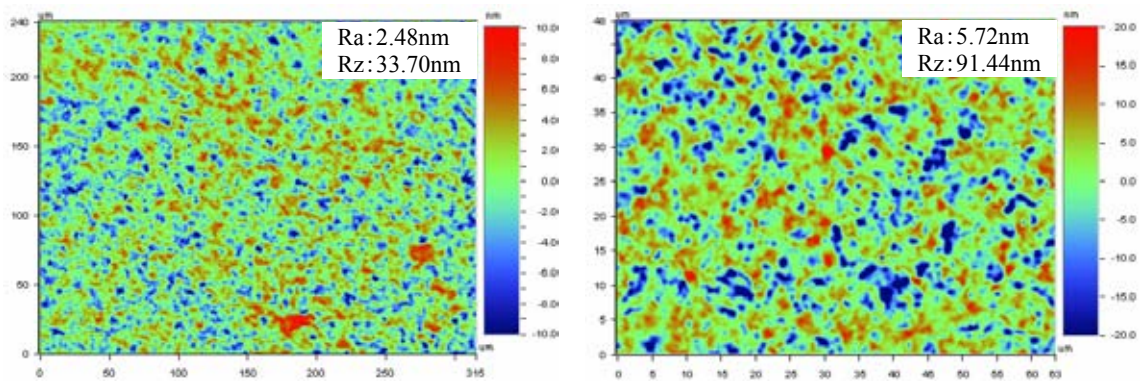
Fig.5.25 Cross-sectional profiles of polished PCD surfaces using various quartz disc

つづいて、石英定盤の表面性状が PCD 研磨面表面粗さに与える影響について調査するため、WYKO によって $315\mu\text{m} \times 240\mu\text{m}$, $124\mu\text{m} \times 94\mu\text{m}$ の 2 つの領域で測定した。その結果を Fig.5.26 に示す。この結果より、石英定盤表面粗さの小さい GC#4000 による前処理を施した石英定盤を使用した研磨面においてもっとも面性状が向上している。これは、石英定盤表面がより平滑になることで、PCD との接触面積が増加し、真実圧力が低減されたことで機械的材料除去の割合が小さくなったため、また、石英定盤の先端高さがそろうことで、PCD の最凸部をより選択的に除去することで平滑になったと考えられる。さらに細かい領域で比較を行うため、AFM によって $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$ の領域での測定結果を Fig.5.27 に示す。この結果も Fig.5.26 と同様の傾向が認められる。また、Fig.5.27(d)に示した GC#4000 による前処理を施した石英定盤を使用して研磨した PCD 表面の $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の微小領域測定では、大きさ $0.5\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子を明瞭に確認することができる。ダイヤモンド粒子の周辺はくぼみになっており、コバルトが優先的に除去されていることは明らかである。しかし、ダイヤモンド粒子表面は平滑に研磨されており、紫外光による光化学反応によってダイヤモンドが加工可能であることを視覚的に表している。

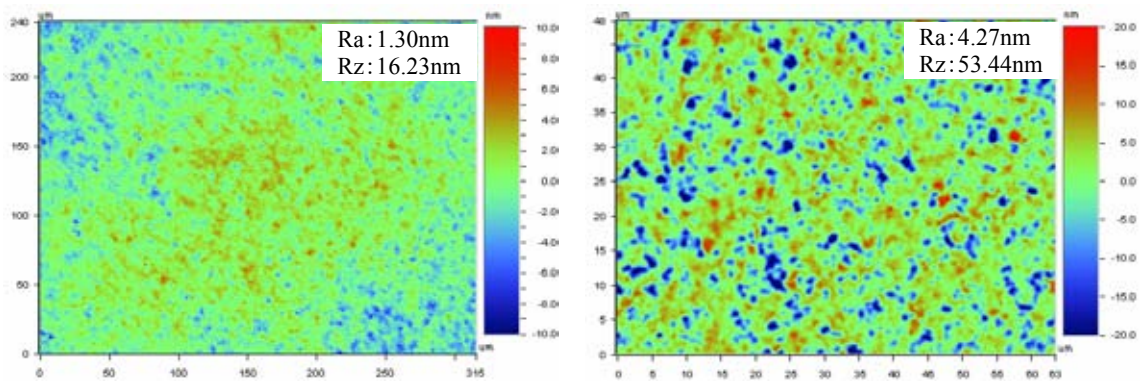
Fig.5.28 に SEM による PCD 表面の組成像 (BEC) および凹凸像を示す。両者は同一箇所を測定しており、組成像で明るく移されている部分と凹凸像での凸部とが対応していることがわかる。SEM による組成像では、原子番号が小さい部分ほど明るく写される。PCD はダイヤモンドとコバルトから構成されているため PCD に含まれる元素は C と Co であるため、組成像における明るい部分は原子番号の小さい Co と考えられる。したがって、WYKO および AFM で確認されたくぼみがコバルト層であり、研磨中にコバルトが優先的に除去されていることを明らかにした。



(a) Using GC#800 quartz disc

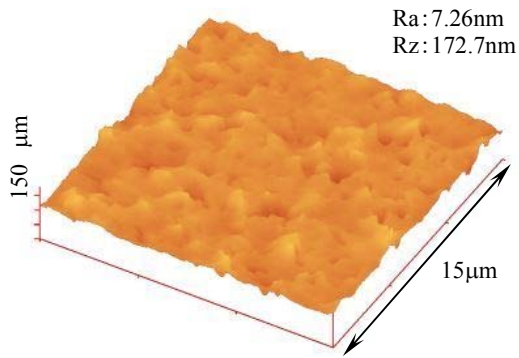


(b) Using GC#2000 quartz disc

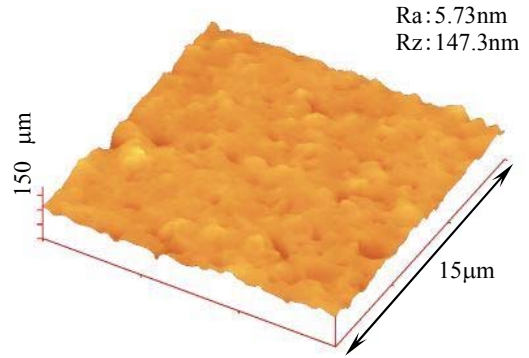


(c) Using GC#4000 quartz disc

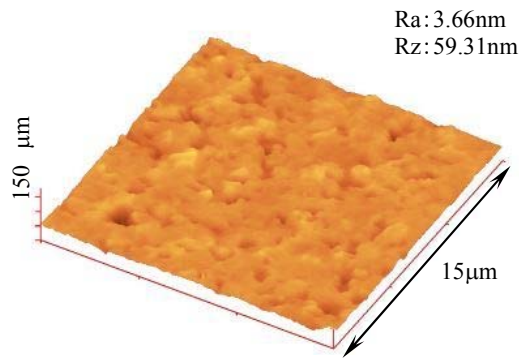
Fig.5.26 Optical interferometric images of polished PCD surfaces using various quartz disc
(left-hand : $315\mu\text{m} \times 240\mu\text{m}$, right-hand : $63\mu\text{m} \times 48\mu\text{m}$)



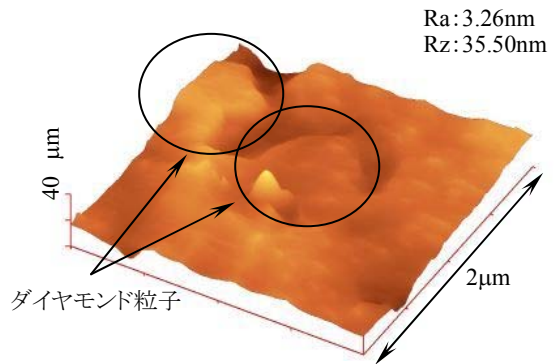
(a) Using GC#800 quartz disc



(b) Using GC#2000 quartz disc

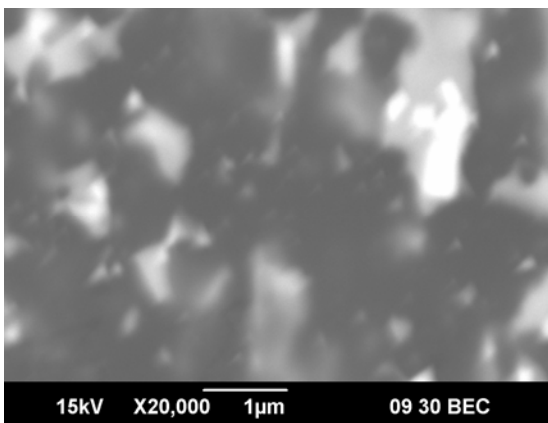


(c) Using GC#4000 quartz disc

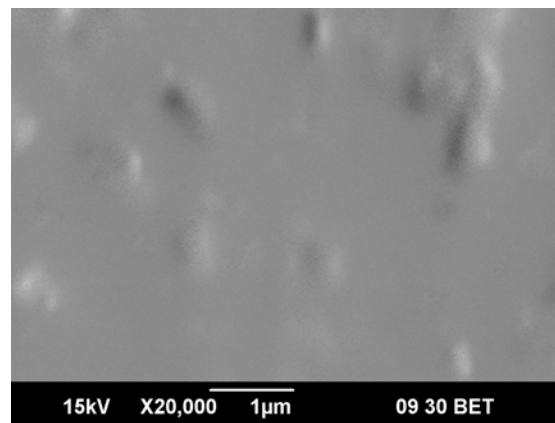


(d) Using GC#4000 quartz disc (2μm × 2μm)

Fig.5.27 AFM images of polished PCD surfaces using various quartz disc



(a) Composition image



(b) Concavo-convex image

Fig.5.28 SEM images of polished PCD surface using GC#4000 quartz disc

5.3.4 酸素充填雰囲気下での PCD の紫外光支援研磨

これまでの研究から、多結晶である PCD に対して紫外光支援研磨が有効であることが明らかになった。本節では、加工雰囲気の酸素濃度を上昇させることで光化学反応に及ぼす酸素の有効性を調べ、酸素の有無による加工特性の違いを検証する。ダイヤモンドの加工メカニズムより、紫外光照射により励起状態となったダイヤモンド表面に生じた電子とホールは、大気中の酸素や水分子と結合することで反応性の非常に強い活性酸素種を形成する。この活性酸素種がダイヤモンド表面に吸着することで炭素原子が CO や CO₂ となって除去されると考えられている。したがって、加工点周辺の酸素濃度を上昇させることで、光化学反応が促進され、削除率および表面性状の向上が期待できる。試料にはダイヤモンド粒径 0.5 μ m の DA200 を使用し、縦型研磨装置を使用して実験を行った。実験条件を Table 5.8 に示す。機械的材料除去作用を小さくするため、圧力はこれまでの実験より低い 0.79MPa とした。酸素充填状態での酸素濃度は 81.6% である。削除率および研磨面性状は、10 分毎に 3 回行い、合計 30 分の研磨を行った。削除率の測定方法は、微細放電加工により PCD 表面に直径 100 μ m、深さ 10 μ m の穴を作成し、研磨前後の穴深さをレーザ顕微鏡を用いて測定し、穴深さの変化量を削除率とした。また、削除率および研磨面性状は、試料 3 枚のうち 1 枚を削除率測定用の試料にすることで同時に加工を行った。

Fig.5.29 に削除量の時間変化を示す。酸素雰囲気と大気中で研磨した際の削除量を比較したところ、前者が約 3 倍大きい数値を示した。これは、光化学反応における活性酸素種の発生頻度が高くなり、結果として PCD 中のダイヤモンドの酸化が促進されたためと考えられる。しかし、酸素雰囲気での削除率にばらつきが大きくなっている。試料回転方向に対して前方側の削除率が高く、後方側が低いという内訳である。この原因は、紫外光照射によって励起状態となって生じた活性酸素種は、回転方向前方からダイヤモンド粒子の酸化に使用されるため、PCD 表面に作用する活性酸素種密度が回転方向前方から順に低くなったためと考えられる。また、WYKO による 63 μ m \times 48 μ m での研磨面性状測定結果を Fig.5.31 に示す。大気中での研磨では、10 分研磨後には表面粗さの改善が見られるものの、その後は徐々に粗くなっている。もっとも表面性状のよい 10 分研磨後で 5.04nmRa と研磨前からの改善はほとんど見られない。これに対し酸素雰囲気中では、10 分研磨後に 3.13nmRa まで表面粗さが改善されている。その後 20 分後には約 4nmRa まで悪化しているものの、大気中での研磨面と比較して面性状が向上することがわかった。とくに、ダイヤモンド粒子の脱落およびコバルトの優先的除去によるくぼみ深さが大幅に浅くなっている。これは、酸素濃度が上昇することでダイヤモンド粒子の除去量が増加したため、脱落の頻度が低減され、さらにコバルトとの除去量の差も小さくなったためと考えられる。

Table 5.8 Experimental conditions

Contained diamond size		0.5 μm
PCD size		5mm \times 5mm \times t3.5mm
PCD rotational speed		1500 rpm
Quartz disc rotational speed		3 rpm
Processed time		10min \times 3set
Polishing pressure		0.79 MPa
UV-rays	Wavelength	172 nm
	Power	50 mW/cm ²
Oxygen density	Atmosphere	21.6 %
	Oxygen-rich	81.6 %

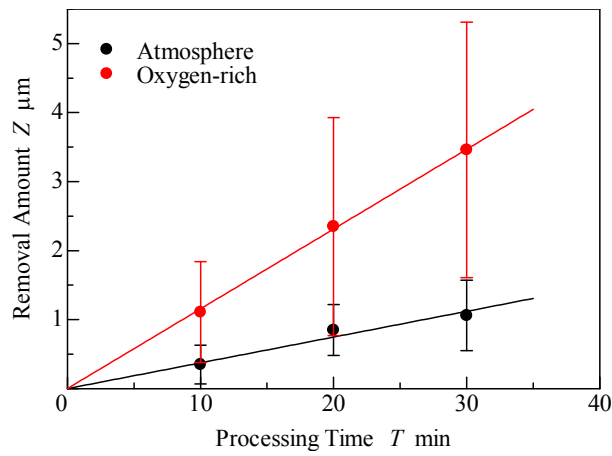


Fig.5.29 Comparison of removal amounts

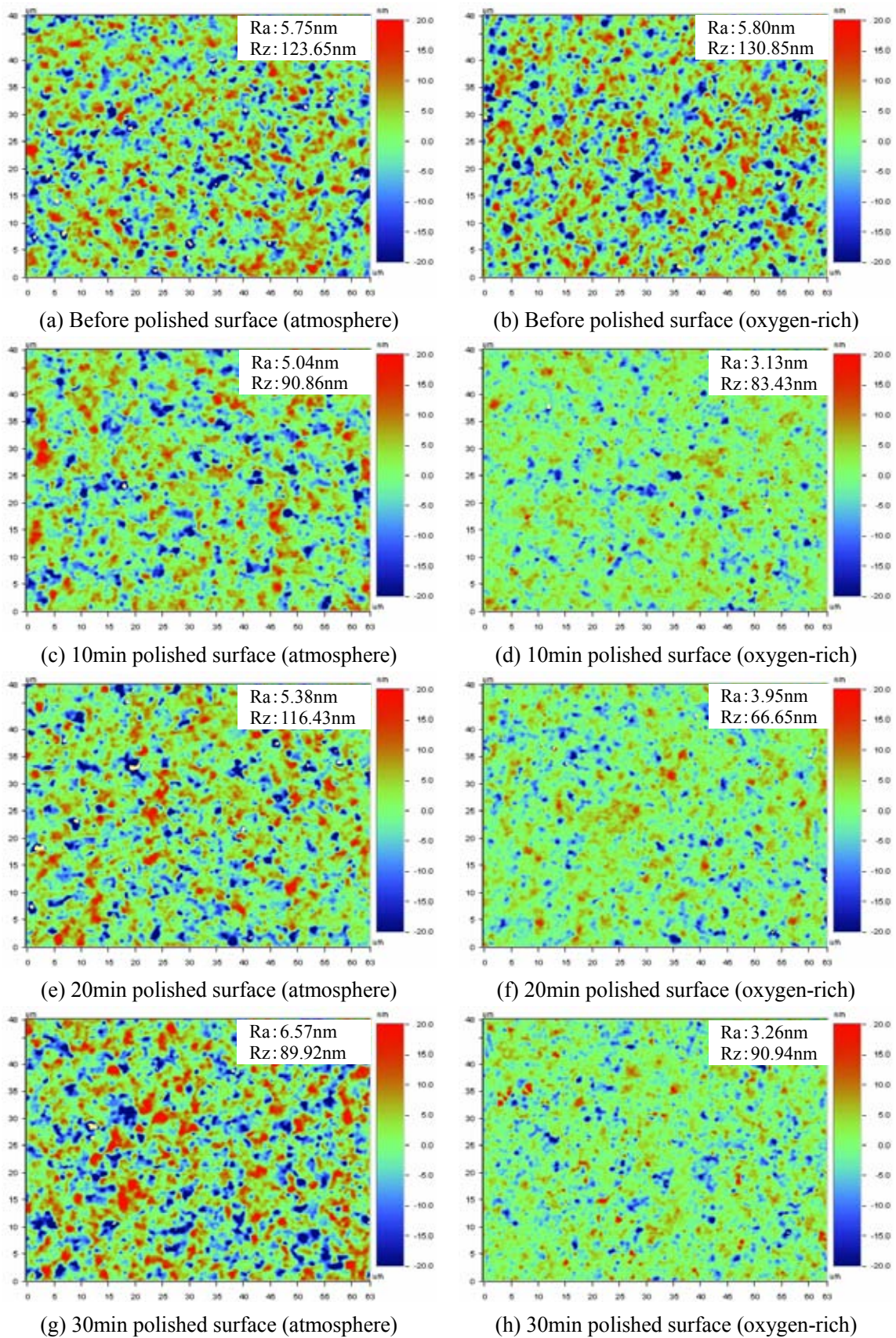


Fig.5.30 Optical interferometric images of polished PCD surfaces

5.4 バインダレス PCD (NPD) の紫外光支援研磨

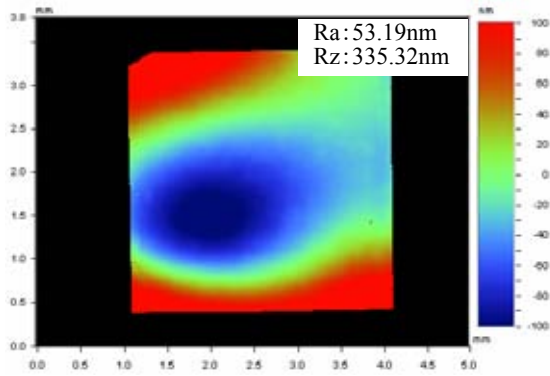
バインダレス PCD (NPD : Nano-polycrystalline diamond) は、異方性がなく、硬度・耐摩耗性が単結晶ダイヤモンドより優れるなどの特性を有しており、切削工具材料や耐摩耗材として非常に高い可能性を秘めている⁴²⁾。本節では、この NPD に対して紫外光支援研磨を行い、鏡面仕上げを目指した。

紫外光支援研磨は前節までの結果より、PCD への有効性が証明されている。しかし、PCD の研磨面には、ダイヤモンド粒子の脱落およびコバルトの優先的除去によるくぼみが多く残留する結果となっていた。ここで使用する NPD は、PCD とは異なりコバルトを含まないバインダレスであるため、PCD のようなくぼみのない鏡面が得られることが期待される。

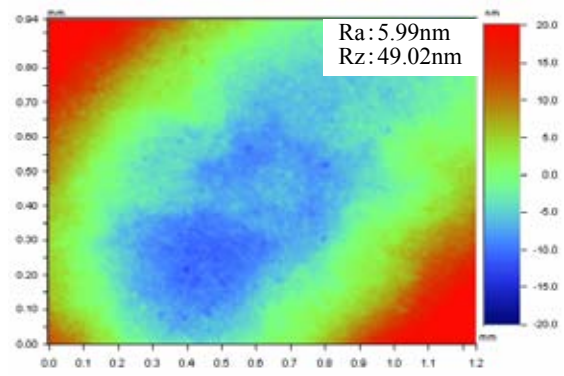
Table 5.9 に実験条件を示す。実験に使用した NPD は 3mm × 3mm × t0.8mm であり、はじめの 30 分は、GC#800 による前処理を施した石英定盤を使用し、次の 30 分は GC#4000 による前処理を施した石英定盤を使用して研磨を行った。Fig.5.31 に研磨前後における NPD 表面の測定領域 5.0mm × 3.8mm および 1.2mm × 0.94mm での WYKO 測定画像、Fig.5.32 に測定領域 315μm × 240μm, 63μm × 48μm での WYKO 測定画像を示す。Fig.5.31 を見ると、研磨前には非常に大きなうねりがあることがわかる。30 分研磨後の面では、Fig.5.31(c) のようにうねりが大幅に改善されていることがわかる。さらに 30 分研磨を行うことで試料全体の高低差が約 0.1μm まで低減できている。Fig.5.32 では、30 分研磨後の(c)および(d)で表面粗さが悪化していることがわかる。ダイヤモンド粒子間の段差と思われる凹凸もはっきり現れている。これは、GC#800 による前処理を施した石英定盤を使用しているため、実接触領域が小さくなり、過大な圧力が作用することでダイヤモンド粒子が脱落したためと考えられる。これに対して、GC#4000 による前処理を施した石英定盤を使用して 30 分研磨した NPD 表面には、目立った傷がなく、0.38nmRa という非常に平滑な研磨面が得られている。この結果より、コバルトが存在しないことで、コバルトの優先的除去による段差が生まれなかったことを明らかにした。

Table 5.9 Experimental conditions

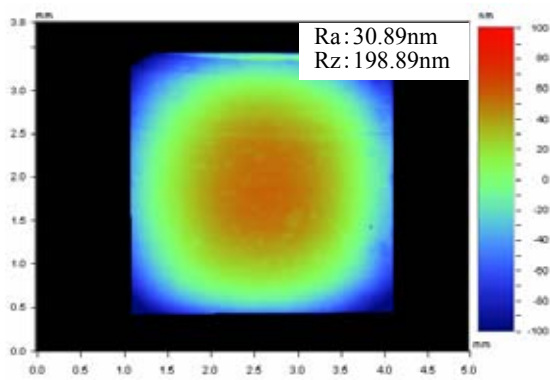
Consisting diamond size		several tens nanometers
NPD size		3mm × 3mm × t0.8mm
NPD rotational speed		1500 rpm
Quartz disc rotational speed		3 rpm
Processed time		30min × 2set
Polishing pressure		2.19 MPa
UV-rays	Wavelength	172 nm
	Power	50 mW/cm ²



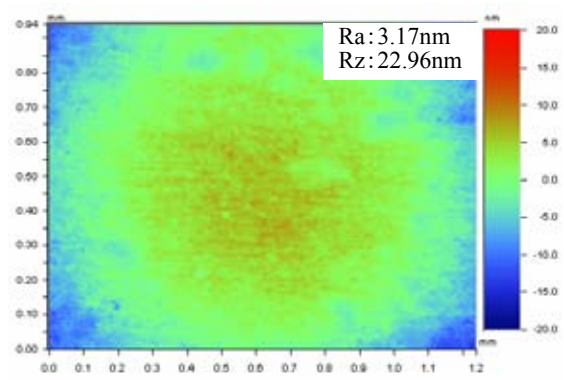
(a) Before polishing (5.0mm × 3.8mm)



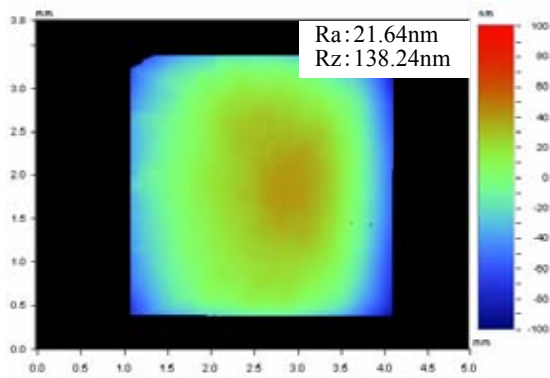
(b) Before polishing (1.2mm × 0.94mm)



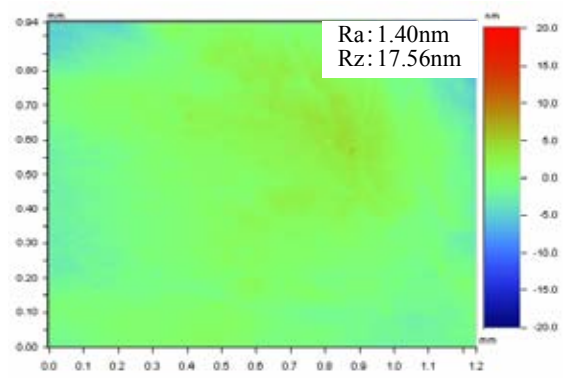
(c) 30min polishing (5.0mm × 3.8mm)



(d) 30min polishing (1.2mm × 0.94mm)

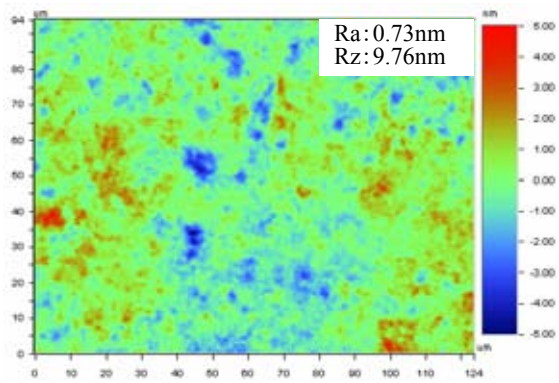


(e) 60min polishing (5.0mm × 3.8mm)

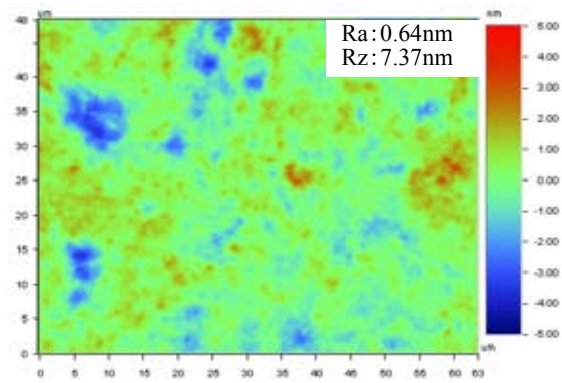


(f) 60min polishing (1.2mm × 0.94mm)

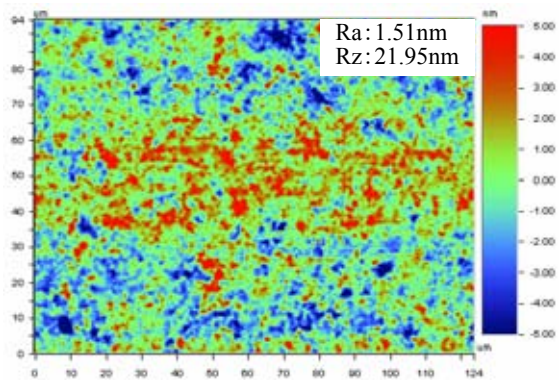
Fig.5.31 Optical interferometric images of NPD surface



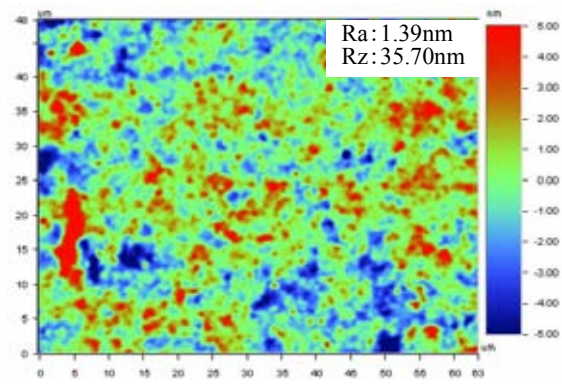
(a) Before polishing ($124\mu\text{m} \times 94\mu\text{m}$)



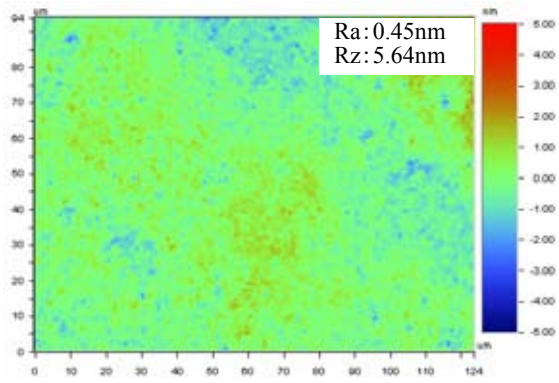
(b) Before polishing ($63\mu\text{m} \times 48\mu\text{m}$)



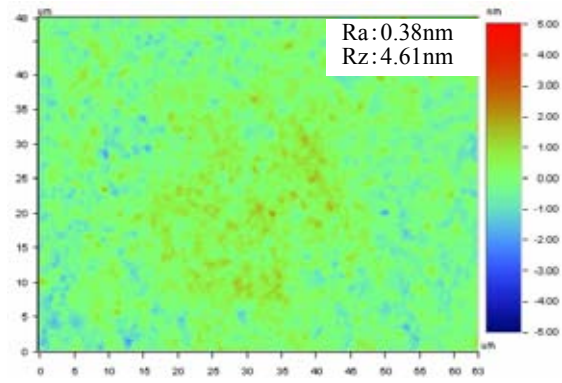
(c) 30min polishing ($124\mu\text{m} \times 94\mu\text{m}$)



(d) 30min polishing ($63\mu\text{m} \times 48\mu\text{m}$)



(e) 60min polishing ($124\mu\text{m} \times 94\mu\text{m}$)



(f) 60min polishing ($63\mu\text{m} \times 48\mu\text{m}$)

Fig.5.32 Optical interferometric images of NPD surface

5.5 本章のまとめ

本章では、非常に優れた耐摩耗性・耐熱性を有する CVD ダイヤモンドおよび PCD に対して紫外光支援研磨を行った。CVD ダイヤモンドでは、加工のメカニズムとして化学的作用と機械的作用との相互関係の仮説を立て、その実証実験を行った後、工具として用いた石英定盤の表面性状が研磨面性状および削除率に与える影響について調査した。PCD では、含有ダイヤモンド粒子径の異なる PCD の研磨面を比較し、CVD ダイヤモンドと同様に石英定盤の表面性状が研磨面性状に与える影響、を調査し、最終的には単結晶ダイヤモンドより優れた特性を持つとされるバインダレス PCD : ナノダイヤ (NPD) に対して紫外光支援研磨を行った。以下に得られた成果および知見をまとめる。

- (1) CVD ダイヤモンドの紫外光支援研磨では、削除率が試料回転数に比例的に増加する傾向を示すが、紫外光照射による光化学反応を重畳させることで増加する削除率はほぼ一定である。したがって、試料回転数が低いほど化学的な要因である光化学反応による除去作用の割合が高くなり、研磨面性状が向上する。
- (2) GC#4000 によるラッピング処理を施した石英定盤を使用することで、表面粗さ 0.48nmRa の非常に平滑な鏡面が得られた。GC#4000 によるラッピング処理を施した石英定盤を使用した場合に比べ表面粗さが改善されたことから、石英定盤表面がより平滑になることで、CVD ダイヤモンドとの接触面積が増加し、真実圧力が低減されたことで機械的材料除去の割合が小さくなったと考えられる。また、削除率は紫外光照射なしでは GC#2000 ラッピング処理定盤の方が高かったが、紫外光照射下では GC#4000 ラッピング処理定盤を使用した場合が高くなった。これは、紫外光透過率は GC#2000 ラッピング処理定盤に比べ GC#4000 ラッピング処理定盤が高いため、加工点に供給される紫外光量が増加することで、光化学反応がより活発に行われた結果であると考えられる。
- (3) SEM による CVD ダイヤモンド膜除去プロセスの観察を行ったところ、ダイヤモンド粒子の結晶方位に依存することなく加工が進行していることが明らかになった。また、エッジには加工によるチップングがなく、工具として CVD ダイヤモンドを利用するための仕上げ加工として紫外光支援研磨が有効であることを明らかにした。
- (4) PCD の紫外光支援研磨では、紫外光照射なしでは焼結体の粒子間には多くの気孔が観察され、気孔の大きさは大きなもので約 20 μm であった。しかし、紫外光照射下ではこの気孔は明らかに縮小し、その数も減少したことから、PCD の鏡面仕上げ加工として紫外光支援研磨の有効性を明らかにした。

- (5) 含有ダイヤモンド粒子径の異なる PCD に対して紫外光支援研磨を行い、それぞれの研磨面性状を比較したところ、ダイヤモンド粒径にかかわらず、加工後には機械的除去痕がなくなり、全体的に平滑化され、段差が少なく平坦面の面積が拡大したことから、ダイヤモンド粒径にかかわらず鏡面化可能であることを明らかにした。ただし、ダイヤモンド粒径が大きくなるほど、ダイヤモンド粒子の脱落やコバルトの優先的除去が原因と考えられる穴が多く、そして大きくなったことから、ダイヤモンド粒径が大きいため、脱落による段差自体が大きくなることに起因していると考えられる。
- (6) PCD においても CVD ダイヤモンドと同様に石英定盤の表面性状が研磨面に与える影響について調査したところ、石英定盤表面粗さの小さい GC#4000 による前処理を施した石英定盤を使用した研磨面においてもっとも面性状が向上した。これは、①石英定盤表面がより平滑になることで、PCD との接触面積が増加し、真実圧力が低減されたことで機械的材料除去の割合が小さくなったため、②石英定盤の先端高さがそろうことで、PCD の最凸部をより選択的に除去することで平滑になったという 2 点が考えられる。
- (7) 削除量の向上を期待して酸素濃度を高くした酸素雰囲気中で PCD の研磨を行ったところ、酸素雰囲気中で研磨した場合が約 3 倍大きい数値を示した。これは、光化学反応における活性酸素種の発生頻度が高くなり、結果として PCD 中のダイヤモンドの酸化が促進されたためと考えられる。また、研磨面性状も向上しており、酸素濃度が上昇することでダイヤモンド粒子の除去量が増加したため、脱落の頻度が低減され、さらにコバルトとの除去量の差も小さくなることを明らかにした。
- (8) バインダレス PCD (ナノダイヤ : NPD) の研磨では、合計 1 時間の加工で 0.5nmRa 以下の非常に平滑な研磨面が得られた。この結果より、NPD にはコバルトが含まれないため、コバルトの優先的除去による段差が生まれないことを明らかにした。

第 6 章 総括

近年、電子機器類の高精度化・小型化が進み、従来の半導体素子材料として使用されてきた Si では物性的に限界に近づきつつある。そこで、Si に比べてバンドギャップが大きく、機械的に非常に高硬度であり、なおかつ耐薬品性・放射線性に優れる SiC が、高温・高圧環境下、および宇宙領域における次世代半導体基板材料などへの応用が期待されている。また、物質中最高の硬度を有するダイヤモンドもその一例である。これまで、ダイヤモンドは工具への応用のみにとどまってきた。しかし、単結晶ダイヤモンドの成長技術の向上に伴い、今後はパワーデバイス用半導体基板としての応用にも期待されている。しかし、これらの次世代パワーデバイス用半導体材料は、非常に硬度が高く安定であることから、加工が困難であり、いまだその加工技術は確立されていない。

単結晶ダイヤモンド以外のダイヤモンド関連材料としては、CVD ダイヤモンドや PCD が非鉄金属材料や非金属材料の高精度切削工具として利用されており、今後は金型の接触部分に適用される耐摩耗材料としての利用されることが期待できる。金型を使用した加工では、金型の表面性状が製品に転写されるため、高精度に仕上げる必要がある。

本研究では、紫外光支援加工を開発し、これらの硬脆材料に対する鏡面研磨技術として応用し、それぞれの加工メカニズムを明らかにするとともに、研磨に使用する定盤や条件が研磨特性に与える影響について調査した。本章では、これまでに得られた成果の総括を行う。

第 1 章では、本研究を行うにあたって、従来の加工法に関する問題点を述べ、研究の目的について述べた。

第 2 章では、単結晶 SiC 基板の高精度前加工技術を開発した。まず、ダイナミック微小硬度計を用いて SiC 単結晶の変形破壊特性を調査した。その結果、SiC 単結晶を高精度に加工するためには負荷荷重 30mN 以下、垂直押込み量 0.15 μ m 以下という領域内で加工する必要があることを明らかにした。この条件を満たすために、ラッピングおよび定圧研削を提案し、SiC 単結晶に対して加工を行ったところ、メタルボンド#200 ダイヤモンドホイール作業面上の砥粒先端を揃える前処理を施すことで、SiC 単結晶の鏡面加工が可能になることを明らかにした。広領域においては、脆性破壊痕の存在が確認されたが、狭領域においては、良好な延性モード研削面が得られた。特に、原子間力顕微鏡による定圧研削面を評価した結果、表面粗さが Rz : 8.44nm, Ra : 0.73nm の超平滑研削面が得られ、SiC 単結晶の延性モード研削が実現可能であることを明らかにした。この結果より、砥粒径、集中度、砥粒切れ刃処理などの砥石の最適化や定圧送り機構による力の最適制御がさらに高度化できれば、SiC 単結晶の定圧研削によって、さらなる表面粗さの改善が可能となると考えられ

る。

第3章では、単結晶 SiC 基板の紫外光支援研磨による鏡面仕上げ技術について述べる。SiC 単結晶の光の吸収特性を調査した上で、紫外光照射有無による研磨面および削除率の比較を行ったところ、紫外光照射下で研磨を行うことで、削除率が10倍以上に向上することがわかった。この結果より、紫外光による光化学反応により酸化膜の生成が促進され、加工能率が向上することを明らかにした。しかし、研磨面には酸化物が多く残留しており、この残留酸化物を除去するために粒子を導入することを検討し、4種類の粒子を使用して研磨を行った。その結果、SiC 単結晶の紫外光支援研磨には、CeO₂ 粒子を導入することが最適であることを明らかにした。CeO₂ はガラスの研磨剤として広く利用されており、ガラスと同じ成分である酸化物の除去が効率的に行われたと考えられる。また、CeO₂ 粒子は、比表面積が大きいほど削除率が優れ、粒径が小さく比表面積が大きい CeO₂ 粒子を使用することで、表面粗さが Ra:0.15nm, Rz:3.86nm という非常に平滑な研磨面が得ることに成功した。さらに、断面 TEM による研磨面の結晶性の評価を行ったところ、原子配列に大きな乱れがなく、CeO₂ 粒子を使用した紫外光支援研磨が、結晶性に優れた加工法であることを明らかにした。

第4章では、SiC と同様に次世代パワーデバイス用半導体基板材料として期待されている単結晶ダイヤモンドに対する紫外光支援研磨による鏡面仕上げ技術について述べる。単結晶ダイヤモンドは、結晶方位によって機械特性が異なるという異方性を持っており、(111)面がもっとも加工されにくく、つづいて(110)面、(100)面となる。このように面方位の異なる試料に対して紫外光支援研磨を行ったところ、上記の順に長時間の研磨を必要とする結果となったが、研磨面は結晶方位に依存することなく表面粗さ 0.2nmRa レベルの鏡面化が可能であることを明らかにした。また、XPS による表面成分分析より、石英定盤側に炭素の割合が約2倍に増大したことから、CO や CO₂ として放出されるだけでなく、①ダイヤモンドが塑性流動を生じて石英に凝着する、②石英に炭素原子が拡散する作用が発生していることを明らかにした。大型のダイヤモンド基板に対して研磨を行ったところ、試料全体に厚さむらが大きかったことから、試料全面を高精度に鏡面化するにはいたらなかった。しかし、大部分では表面粗さ 0.14nmRa の高精度な研磨面が得られており、今後、試料自体の厚さむらを除去するための前加工法を検討することで、全面平坦化が可能になると期待される。

第5章では、非鉄金属材料や非金属材料の切削工具、金型材料として普及しつつある CVD ダイヤモンドおよび PCD の高精度加工として紫外光支援研磨による鏡面加工を行い、紫外光照射の有効性を明らかにするとともに、加工条件による研磨面性状および削除率に与える影響を調査することで、加工のメカニズムを明らかにする。CVD ダイヤモンドは、試料回転数が低いほど化学的な要因である光化学反応による除去作用の割合が高くなり、研磨

面性状が向上することを明らかにした。また石英定盤の表面は、GC#4000 によるラッピング処理が最適であることを明らかにした。SEM による CVD ダイヤモンド膜除去プロセスの観察を行ったところ、多結晶体である CVD ダイヤモンド膜が結晶方位に依存することなく加工が進行していることが明らかになった。PCD の紫外光支援研磨では、結合助剤であるコバルトが優先的に除去されることで、多数のくぼみが発生するものの、PCD を構成するダイヤモンド粒の粒径にかかわらず鏡面化可能であることを明らかにした。削除量の向上を期待して酸素濃度を高くした酸素雰囲気中で PCD の研磨を行ったところ、酸素雰囲気中で研磨した場合が約 3 倍大きい数値を示した。これは、光化学反応における活性酸素種の発生頻度が高くなり、結果として PCD 中のダイヤモンドの酸化が促進されたためと考えられる。また、研磨面性状も向上しており、酸素濃度が上昇することでダイヤモンド粒子の除去量が増加したため、脱落の頻度が低減され、さらにコバルトとの除去量の差も小さくなることを明らかにした。

また、単結晶ダイヤモンドより硬度が高く、切削工具材料や耐摩耗材として非常に高い可能性を秘めているバインダレス PCD：ナノダイヤを紫外光支援研磨による鏡面仕上げ加工を行ったところ、コバルトを含まないため通常の PCD 研磨面のようなくぼみが発生することなく、0.38nmRa という非常に平滑な研磨面が得ることに成功した。

参考文献

- 1) マイクロ加工技術編集委員会：マイクロ加工技術 [第 2 版]，日刊工業新聞社，pp.16(1998)
- 2) 土肥俊郎：詳細 半導体 CMP 技術，工業調査会，pp. 30 (2001)
- 3) Y.J. Bak : Diamond Thin Film, Physics & High Technology, Vol.12, 3(2003), pp. 2
- 4) F.P. Bundy : The P,T Phase and Reaction diagram for elemental Carbon, 1979, J. Geophys. Res., 85, pp. 6930 (1980)
- 5) 須賀唯知：非酸化物セラミックスのメカノケミカルポリッシング，機械と工具，工業調査会，pp 92 (1991)
- 6) M. Kikuchi, Y. Takahashi, T. Suga, S. Suzuki and Y. Bando: Mechanochemical Polishing of Silicon Carbide Single Crystal with Chromium(III) Oxide Abrasive, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1(1992)189.
- 7) C. Li, I.B. Bhat, R. Wang and J. Seiler : Electro-Chemical Mechanical Polishing of Silicon Carbide, J. Electronic Materials, Vol.33, 5(2004), pp. 481.
- 8) Z. Zhou, V. Audurier, P. Pirouz and J.A. Powell: Chemomechanical Polishing of Silicon Carbide, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, 6(1997), pp.L161.
- 9) C.L. Neslen, W.C. Mitchel and R.L. Hengehold : Effects of Process Parameter Variations on the Removal Rate in Chemical Mechanical Polishing of 4H-SiC, J. Electronic Materials, Vol.30, 10(2004), pp.1271.
- 10) S. Kitaoka, T. Tsuji, Y. Yamaguchi and K. Kashiwagi : Tribochemical Wear Theory of Non-oxide Ceramics in High-temperature and High-pressure Water, Wear, Vol.205, pp.40(1997).
- 11) Z. Zhu, V. Muratov and T.E. Fischer : Tribochemical Polishing of Silicon Carbide in Oxidant Solution, Wear, Vol.225~229, pp.848(1999).
- 12) Y.C. Lin and C.H. Kao : A Study on Surface Polishing of SiC with a Tribochemical Reaction Mechanism, Int. J. Adv. Manuf. Techno., 25, pp.33(2005).
- 13) 竹内貞雄：素材と加工性能からみたダイヤモンド工具の最新動向，機械と工具，工業調査会，(2003)
- 14) 楊政峰，戸倉和，吉川昌範：熱化学反応を利用したダイヤモンド研磨機の試作および性能，精密工学会誌，55，1(1989)，pp. 77.
- 15) 楊政峰，吉川昌範：熱化学反応によるダイヤモンド膜の研磨—最適研磨条件の選定，精密工学会誌，57，1(1991)，pp.184.
- 16) 楊政峰，吉川昌範：熱化学反応によるダイヤモンド膜の研磨—研磨メカニズムについて，精密工学会誌，57，3(1991)，pp.504.
- 17) 手塚信一，吉川昌範：YAG レーザー照射による気相合成ダイヤモンド薄板の加工，精密工学会誌，56，12(1990)，pp.2255.

- 18) A.M. Ozkan, A.P. Makshe and W.D. Brown : Sequential Multiple-laser-assisted Polishing of Free-standing CVD Diamond Substrates, *Diamond Relat. Mater.*, Vol.6, 11(1997), pp.1789.
- 19) A. Hirata, H. Tokura and M. Yoshikawa : Smoothing of Chemically Vapour Deposited Diamond Films by Ion Beam Irradiation, *Thin Solid Films*, Vol.212, pp.43(1997).
- 20) Z. N. Guo, C. Y. Wang, T. C. Kuang : Investigation into Polishing Process of CVD Diamond Films, *Mater. Manuf. Process.*, Vol.17, 1(2002), pp.45.
- 21) A.G. Thornton and J. Wilks : The Polishing of Diamonds in the Presence of Oxidizing Agents, *Diamond Res. (Suppl. To Ind. Diam. Rev.)*, pp.39(1974).
- 22) J. Kuhnle and O. Weis : Mechanochemical Superpolishing of Diamond using NaNO_3 or KNO_3 as Oxidizing Agents, *Surf. Sci.*, Vol.340, pp.16(1995).
- 23) C.Y. Wang, F.L. Zhang, T.C. Kuang and C.L. Chen : Chemical/Mechanical Polishing of Diamond Films Assisted by Molten Mixture of LiNO_3 and KNO_3 , *Thin Solid Films*, Vol.496, pp.698(2006)
- 24) V. Domnich and Y. Gogotsi : Effect of phase transformations on the shape of the unloading curve in the nanoindentation of silicon, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.76, 16(2000), pp.2214
- 25) N.Touge: Grinding of polycrystalline diamond, *J. Jpn. Soc. Abras. Technol.*, 46, 1(2002)13(in Japanese).
- 26) ダイヤモンド工業調査会編 : ダイヤモンド技術総覧, NGT, (2007)241.
- 27) P.A. McKeown, K. Carlisle, P. Shore and R.F.J Read: Ultra-precision, High Stiffness CNC Grinding Machines for Ductile Mode Grinding of Brittle Materials, *J. Jpn Soc. Precis. Eng.*, 56, 5(1990) 806.
- 28) H. Yamakura, T. Tamura and M. Masuda: Ductile Mode Grinding of Brittle Materials by Metal Bond Diamond Wheel (1st Report), *J. Jpn Soc. Precis. Eng.*, 61, 1(1995) 147 (in Japanese).
- 29) H. Suzuki, M. Abe and Y. Namba: Ductile Grinding of Glass-Ceramics with Bronze-Bonded Diamond Wheels, *J. Jpn Soc. Precis. Eng.*, 63, 4(1997) 535 (in Japanese).
- 30) X. Kang, J. Tamaki, A. Kubo, Y. Machida and K. Tanaka: Effect of cutting edge truncation on the grinding mechanism, *J. Jpn. Soc. Abras. Technol.*, 51, 5(2007) 296 (in Japanese).
- 31) Hirokatsu Yashiro, Tatsuo Fujimoto, Noboru Ohtani, Taizo Hoshino, Masakazu Katsuno, Takashi Aigo, Hiroshi Tsuge, Masashi Nakabayashi, Hosei Hirano and Kohei Tatsumi: Development of Lapping and Polishing Technologies of 4H-SiC Wafers for Power Device Applications, *Mater. Sci. Forum*, 819 (2009)600.
- 32) Hideyuki Hara, Yasuhisa Sano, Hidekazu Mimura, Kenta Arima, Akihisa Kubota, Keita Yagi and Kazuto Yamauchi: Novel abrasive-free planarization of 4H-SiC (0001), *Journal of Electronic Materials*, 35(2006)L11-L14.
- 33) L. Zhou, V. Audurier, P. Pirouz and J. A Powell: Chemomechanical Polishing of Silicon Carbide, *J. Electrochem. Soc.* 144(1997)L161-L163.

- 34) 大谷文章：光触媒のしくみがわかる本，技術評論社，pp.25(2003)
- 35) 藤嶋昭，瀬川浩司：光機能化学，昭晃堂，pp.123(2005)
- 36) 岩澤康裕，小間篤：光機能化学，丸善株式会社，pp.135(1998)
- 37) J.F. Moulder, W.F. Sticle, P.E. Sobol and K.D. Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, 56(1992),238.
- 38) N. Tokuda, D. Takeuchi, S.G. Ri, H. Umezawa, K. Yamabe, H. Okushi and S. Yamasaki: Flattening of oxidized diamond (111) surfaces with H₂SO₄/H₂O₂ solutions, Diamond Relat. Mater. 18(2009)213-215
- 39) H. Sumiya, K. Harano, T. Sato and S. Kukino: Mechanical Properties and Cutting Performance of Nano-Polycrystalline Diamond, Proceedings of 4th CIRP International Conference on High Performance Cutting. 2010

謝辞

本研究を行うにあたり、熊本大学自然科学研究科の 峠 睦 教授には、5年にわたる長い期間研究の方向性について適切な示唆をいただき、また研究全般にわたり指導教員として懇切丁寧に御指導と御助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、御退官後も終始有益な御討論、御助言を賜りました渡邊純二先生に衷心より感謝申し上げます。

論文の執筆にあたり、数々の御教示を賜りました熊本大学自然科学研究科の 久保田亀章 助教に厚く感謝申し上げます。

研究を遂行するにあたり、研究の進め方など多大な御協力を賜りました熊本大学自然科学研究科 中西義孝 教授に厚く感謝申し上げます。

研究での XPS の測定において多大な御協力と懇切丁寧な御助言を賜りました熊本大学自然科学研究 鯉沼陸央 講師に深く感謝申し上げます。

TEM による試料観察において多大な御協力と懇切丁寧なご指導、御助言を賜りました熊本大学自然科学研究科 岩本知広 准教授に深く感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、酸化セリウムの提供および酸化セリウムに関する有益な御助言、御討論を賜りました(株)三徳 技術部インテリジェント化学グループ グループリーダー 室田忠俊 様に衷心より感謝申し上げます。

定圧研削に関する懇切丁寧な御指導、数々の有益な御助言を賜りました熊本県立技術短期大学の 中野貴之 准教授に深く感謝申し上げます。

実験を遂行するにあたり、これまで共同で実験を行ってきた当時熊本大学自然科学研究科の洪錫亨氏および鬼木真氏には多大なご協力を賜りました。深く感謝の意を表します。

最後に、本研究を共に行ってきた卒業生の小嶋康之君、林川翔平君、M2 の豊福陽樹君、太田定君、深江弘之君、和田翔吾君、そして M1 の沢見有輝君のおかげですばらしい実験を行うことができました。また精密加工工学研究室の後輩諸君にも大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。

平成 23 年 3 月 25 日

山口 桂司