

## CVD ダイヤモンド薄膜の CMP 加工

## Chemical and Mechanical Polising of CVD Diamond Thin Film

○正 高橋 裕(三重大) 高森 良樹 村上 英直

太田 敏彦(日本油脂)

Yutaka TAKAHASHI, Mie University, Kamihama1515, Tsu, Mie

Yosiki TAKAMORI Naohide MURAKAMI

Tosihiko OHTA, NOF Corp.

**Key Words:** Diamond Thin Film, Chemical and Mechanical Polising, Oxidation, Catalyst, Chromium Oxide, Hydrogen Peroxide

## 1. 緒言

ダイヤモンドは、

- (1) 非常に硬いため、切削工具や摺動部材に利用できる
- (2) ワイドギャップの半導体であり、熱伝導度が大きい

などの優れた特性を持つ材料であり、種々の工業的用途が検討されている。いうまでもなく炭素の常温常圧安定相はグラファイトであるが、CVD 法による非平衡の化学反応を利用した薄膜作製技術は完成の域に達している。

実用化にあたって表面の役割は極めて重要である。工具に用いた場合は $\mu\text{m}$ 以下の精密切削に適用され、工具表面が加工物に転写されるので、加工物において十分な面粗さを得るためには、工具表面の凹凸が数 10nm オーダ以下であることが好ましい。また、半導体基板として用いる場合は、リソグラフィ技術を用いることが前提となるため、平坦な表面でなければならない。さらに 1 個 1 個の素子が  $1\mu\text{m}$  程度の大きさであるため、ここに微細構造を作り込むためには nm オーダ以下の粗さでないと製品の歩留りに悪影響を及ぼすことが予想される。

CVD 法で作製した薄膜において、下地を所定の幾何学的形状にしておけば巨視的な形状寸法を達成することはそれほど困難でない。ところが堆積されたダイヤモンドが多結晶であるため、結晶粒のファセットが表面に現われ、面粗さの観点からは改善が要求される。通常においては研磨加工を用いて平坦化を行うが、CVD ダイヤモンド薄膜に適用した場合には、

- (1) ダイヤモンド自身が非常に硬いため、長時間の加工が必要である。
- (2) 脆性的に破壊しやすく、微小破砕により除去が行われた場合には面粗さは改善されない。また、粒界強度が弱いため脱粒を起こしやすい。

などの困難が伴う。

これらの問題は、機械的作用により除去を行おうとしたことに原因がある。このため本研究においては、化学的作用を併用した簡便な研磨方法を開発した (Chemical and Mechanical Polising, CMP 法)。砥粒の擦過による機械的作用は化学反応を誘起するためのアシストとして働く。このため除去自身は化学反応によるため加工物の硬度は関与せず、損傷を与えない。そして加工単位が原子オーダとなるため、高品位の平滑面を得ることができるのが利点である。

## 2. 原理および実験方法

## 2.1 触媒反応による CMP 加工法 [1]

研磨においては加工単位が原子・分子オーダになるため、機械的作用に化学的作用が重畳する。特に軟質砥粒においては、前者の作用が小さいため、後者が支配的であると考えられている。この化学反応としては、

- (1) 砥粒と加工物の固相反応
- (2) 雰囲気(加工液)と加工物の固液反応
- (3) 砥粒の触媒的作用

などが挙げられる。

特に(3)に関しては、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{SiC}$  セラミックスの酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , クロミア) 砥粒による乾式研磨が代表例である。これらのセラミックスとクロミアは硬度的には非常に大きな差があり、機械的除去は不可能である。ところがクロミアは酸化触媒として作用することが知られており、その表面には過剰な酸素が保持されている。一方、これらのセラミックスは根本的には熱力学的に酸素に対して不安定性を持つ。実際に常温・常圧において酸化が進行しないのは、反応障壁が高いためである。このため、砥粒が擦過した場合、微視的には酸素が加工物表面に押し付けられ、

- (1) その時の機械的エネルギーが反応障壁を上回る
- (2) 触媒作用により反応障壁を下げる

のいずれかの理由により反応が進行し、ガラス状の生成物が生成・脱離すると考えられている。

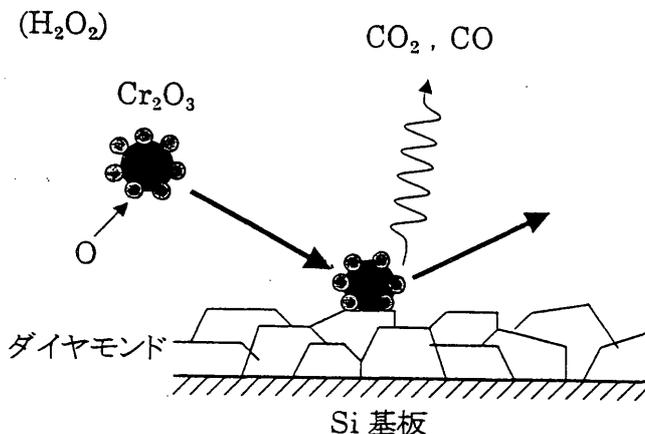


Fig. 1 Mechanochemical reaction between diamond surface and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  abrasive

ダイヤモンドも同様に酸素に対する不安定性を持つ。このため、酸化触媒の作用を持つ物質を砥粒として用いれば、 $C(\text{ダイヤモンド})+O(\text{砥粒上})\rightarrow CO$  もしくは  $CO_2$  のガス化反応により除去が可能である (Fig. 1)。さらに、酸素の活量 (activity) を上げれば、反応が促進され、除去が速くなることも予想される。

## 2.2 実験方法

- (1) CVD ダイヤモンド薄膜は General Vacuum 社より購入した (Si(001) 基板上に堆積, 熱フィラメント法, 厚さ約 0.5mm)。
- (2) 別報 [2] で述べた装置を用いて湿式研磨を行った (過酸化水素原液を用いるため、加工中に飛散すると危険であり、安全のため密閉雰囲気で行う必要がある)。
- (3) 酸化触媒の作用を持つ砥粒としてクロミア (5g, 公称粒径  $1\mu m$ ) を用いた。機械的作用による研磨と比較するため、ダイヤモンド砥粒 (公称粒径  $1\mu m$ ) を用いた加工も行った。
- (4) 加工液の量は 50ml とし、純水の他に、酸化剤である過酸化水素水 ( $H_2O_2$ , >34%) を用いた。
- (5) 加工圧は 27kPa であり、加工速度は 3.2m/s とした。加工時間は最高で 3 日とした。

## 3. 結果および考察

- (1) ダイヤモンド砥粒による研磨においては鏡面を得ることができなかった。加工面を走査電子顕微鏡で観察した結

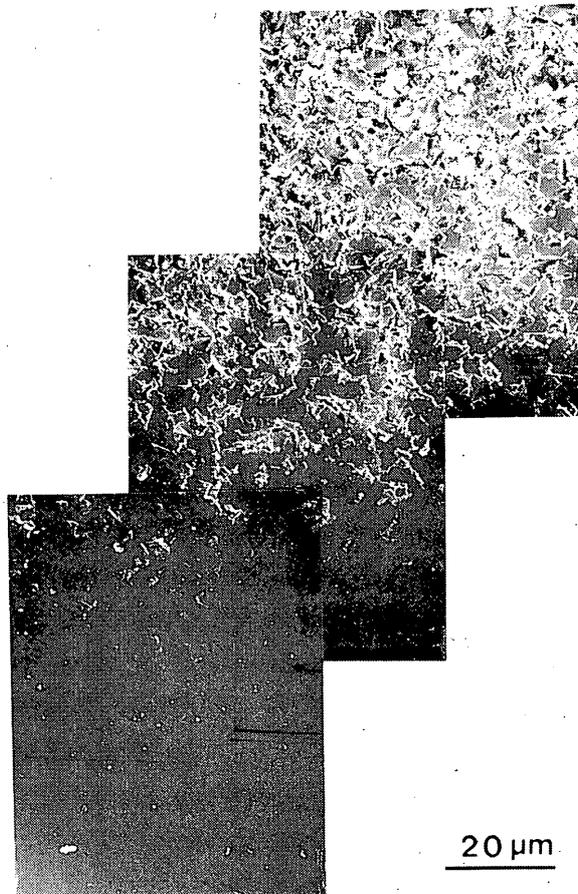


Fig. 2 SEM micrograph of polished surface with  $Cr_2O_3$  abrasive in  $H_2O_2$  liquid.

果、結晶粒が脆性的に破壊され、一部には脱粒の痕跡も認められた。したがって、高品位の面を得ることは機械的作用のみでは困難なことが改めて分った。

- (2) クロミア砥粒による研磨では、加工液が純水、過酸化水素水のいずれにおいても、試料の一部にて鏡面を得ることができ、クロミア砥粒は  $Si_3N_4$  や  $SiC$  のみならずダイヤモンドの研磨にも用いることができることが分った。

Fig. 2 に加工面の SEM 像を示す。加工された部分と未加工部の境界部を撮影したものであり、上部においては堆積後の結晶粒が凹凸の状態が未加工のまま残っているが、中央部では部分的に結晶粒が磨かれている様子が見取れ、下部においては完全な平滑面となっている。

- (3) 純水中と過酸化水素水中での加工を比較すると、後者において約 10 倍以上の研磨速度が得られ、加工能率の向上に有効であることが分った。

そして、酸化雰囲気中で反応速度が向上したことは、除去が炭素の酸化反応すなわちガス化によるものであり、クロミアとの直接反応ではないことを意味する。

## 4. まとめ

CVD ダイヤモンド薄膜の研磨法として、クロミア砥粒を用いる手法を開発した。加工物と砥粒の硬度の差が極度に大きいため、化学的作用が材料除去の主要因であると考えられる。

酸化剤溶液中で加工速度が増すことは、実用において加工能率の向上に役立つだけでなく、その除去機構が炭素の酸化反応であることを意味する。熱力学的にはこの反応は起こり得る。しかし実際には、通常条件で起こらないのは反応障壁が高いためである。このため、機械的に押し付けられたクロミア砥粒が触媒的に作用していることが推測される。

しかし、反応の概略は判明したが、詳細は今後の課題である。 $Si_3N_4$  や  $SiC$  に対してクロミア砥粒が有効である理由は Si の酸素に対する不安定性であるためと考えられた。ところが、本研究において C にも有効であることが示唆され、その他の炭素材料であるグラファイトや DLC にも同様に適用できるかとか、反応生成物が  $CO$  もしくは  $CO_2$  のいずれかであることをつきとめるのはこの手法の改良・改善において必要な情報である。

[1] M. Kikuchi *et al.*: J. Am. Ceram. Soc., 75(1992)189.

[2] 高橋ら: 精密工学会誌, 66(2000)1981.