

プラズマ/電気化学ナノ製造プロセスによる 難加工材料加工の革新



技術解説

山村和也*

Innovation of difficult-to-machine materials processing
by plasma/electrochemical nanomanufacturing processes

Key Words : Plasma, Electrochemical, nanomanufacturing, Damage-free

はじめに

加工とは、目的とする機能を発現させるために、設計した通りの形状、あるいは物性を有する表面を創成することである。近年の先端加工分野、特に光学素子や半導体基板において要求される形状精度や表面粗さはますます厳しくなっており、ナノメートルオーダーの形状精度をサブナノメートルオーダーの表面粗さで、しかもダメージフリーに達成することが求められている。たとえば、高精度ガラスモールド用の金型材料には、耐摩耗性、耐熱性、化学的安定性等が要求されるため、焼結 SiC や CVD-SiC、あるいは超合金 (WC) にジルコニア等を混合したナノコンポジットセラミックス等の難加工の高機能セラミックス材料が用いられる。また、低損失かつ高温環境下でも信頼性の高い動作が可能なパワーデバイス用材料としては、SiC、GaN、ダイヤモンド等のワイドギャップ半導体が注目されている。しかしながら、これらの材料はいずれも高硬度かつ化学的に不活性であるため、粗加工においてはダイヤモンド工具を用いた機械加工が用いられる。機械加工プロセスでは脆性破壊や塑性変形を加工現象として利用するため、セラミックス材料においては、熱衝撃を受けた時に破壊の原因となるマイクロクラック、金型として使用した場合に光散乱の要因となるスクラッチ、摩耗や剥離によって金型寿命を短くする加工

変質層が生成される。半導体材料においても加工変質層が存在すると電子物性の劣化やエピタキシャル成長時に欠陥が導入される等の影響を及ぼす。したがって、従来の機械加工プロセスを材料加工に適用する限り、必然的にダメージが導入されるため、機能性材料が有する優れた熱的・機械的・化学的・電子的な性質を維持できない。

我々の研究グループでは、プラズマや電気化学プロセスが有する再現性ならびに制御性の高い化学反応現象を除去あるいは表面改質に利用することで、

- (1) 物理化学反応を主体とした被加工物表面にダメージを与えない、形状創成加工と表面仕上げ加工プロセスを実現
- (2) 非接触加工プロセスであるプラズマエッチングの適用により、機械精度に依存せず、また振動・温度等の周囲環境の変動の影響を受けることなくナノ精度の自由曲面を再現性良く決定論的に創成
- (3) 機械剛性や厳密な環境温度管理が不要で、インシヤルコストおよびランニングコストがともに低コストであるナノ精度超精密加工システムを構築

することを目指す、『プラズマ/電気化学ナノ製造プロセス』の研究・開発を精力的に行っている。

本稿では、プラズマ/電気化学ナノ製造プロセスを構成する要素技術の原理とこれまでに得られた成果に関して解説する。

プラズマナノ製造プロセス

プラズマナノ製造プロセス (Plasma nanomanufacturing process) は、形状創成を目的とした数値制御プラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining) と、表面仕上げを目的としたプラズマ援用研磨 (Plasma Assisted Polishing:



* Kazuya YAMAMURA

1967年1月生まれ
大阪大学大学院 工学研究科 精密工学
専攻博士前期課程 (1991年)
現在、大阪大学大学院 工学研究科 物
理学系専攻 教授 博士 (工学)
専門/超精密加工
TEL : 06-6879-7293
FAX : 06-6879-7293
E-mail : yamura@prec.eng.osaka-u.ac.jp

PAP) という2つのプロセスから構成される新しい加工体系である。ナノ精度のプラズマプロセスとしては半導体デバイスの製造に用いられるプラズマエッチング技術が挙げられる。半導体デバイスプロセスではレジストパターンの微細化によりナノオーダーの横方向空間分解能を得ているのに対し、我々のプロセスではレジストパターンを用いることなくミリメートル以上の空間波長領域において縦方向の形状精度としてナノメートルレベルを達成している。以下に両プロセスの概要を解説する。

プラズマ CVM によるナノ精度の形状創成

プラズマ CVM は大阪大学の森勇藏らが1988年ごろから研究を開始した新しい加工法であり、機械加工に匹敵する加工の空間分解能と加工能率とを両立しながらも、機械加工の限界を超える加工精度をダメージフリーに実現することを研究開発の目的としている。本手法は、大気圧もしくは大気圧近傍の圧力下においてヘリウムもしくはアルゴン等のキャリアガスにフッ素等のハロゲンを含有するガスを微量添加したプロセスガスをプラズマジェネレータに供給し、局所的にプラズマを発生させる。この局所プラズマによって生成した高密度の中性ラジカルを加工物と反応させ、揮発性物質に変化させることで純化学的に材料除去を行う。大気圧雰囲気下ではガス分子の平均自由行程は $0.1\mu\text{m}$ 程度であるため、電界の加速によって荷電粒子が得る運動エネルギーは 1eV 以下である。したがって、荷電粒子、特に質量の大きなイオンが加工面に衝突した際に表面原子を物理的にスパッタすることや、イオン衝撃ダメージを与えることは無い¹⁻²⁾。今でこそ大気圧プラズマは表面改質やドライ洗浄等に広く利用されているが、研究開始当初は、大気圧プラズマを工業的に利用するという研究はまだ無く、我々の研究が世界的に見ても先駆けであった。

機械加工における切削や研削では工具の接触位置の制御により加工を行うが、プラズマ CVM では非接触な加工法であるため図1に示す手順に従って数値制御修正加工を行う。本プロセスでは、最初に前加工面の形状や厚さ分布を一定の温度を保った恒温室にて精密に計測し、目的形状からの偏差量分布を求める。次に、加工量はプラズマの滞在時間に比例するという原理に基づき、単位時間あたりに形成

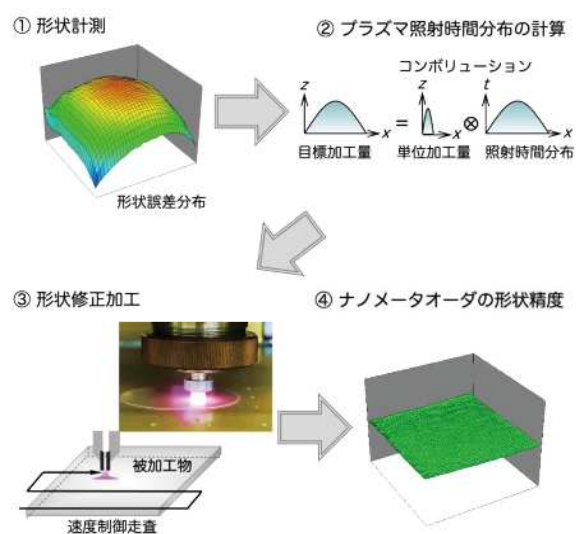


図1 数値制御プラズマ CVM プロセスの概要

される単位加工痕形状と偏差量分布を用いたデコンボリューションシミュレーションにより、加工物上のプラズマの滞在時間分布を決めるワークテーブルもしくはプラズマ生成ヘッドの走査速度分布データを作成する。速度データはNCコントローラに転送され、局所プラズマの走査速度制御により形状修正加工を行う。最後に再度形状測定を行い、偏差量が許容値以内になるまで上記プロセスを繰り返すことにより、目標の形状精度を達成する。プラズマ CVM は加工の安定性や再現性に優れているため、許容される誤差の値や形状等にもよるが、数百ナノメートル程度の除去量であれば修正加工を繰り返さなくても1回の加工で完了する 경우가多く、決定論的な加工方法と言える。また、加工中における加工物は、プラズマからの熱流入による熱膨張、あるいは支持方法に依存した弾性変形をしているが、実際に使用する温度環境ならびに支持方法に戻した状態では加工時の変形は回復するため、問題にはならない。プラズマ CVM 加工において、被加工物がシリコン系の材料 (Si , SiO_2 , SiC , Si_3N_4) の場合には、ヘリウムやアルゴン等のキャリアガスに対して、 CF_4 もしくは SF_6 等を微量添加したものをプロセスガスとして用いる。また、解離によるフッ素原子の生成を促進するとともに、残留するCやSを除去するために酸素ガスを微量添加する。プラズマ中で解離生成されたフッ素ラジカルは被加工物表面と反応し、揮発性の SiF_4 になることで化学的に除去加工が進行する。プラズマ生成用電極の直径は $3\sim 10$

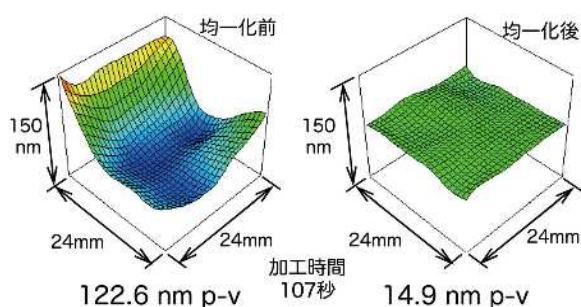


図2 数値制御 PCVM による水晶ウエハ厚さの均一化

mm 程度であり、電極径に対応した局所プラズマを発生させて被加工物上を数値制御走査することで、任意の形状加工が可能である。加工の空間分解能は局所プラズマの大きさで決まるため、除去対象の加工量分布における空間波長に応じて電極径を変えるか、もしくはプラズマ領域を制限するオリフィスを設置することで約 0.5 mm までの加工の空間分解能が得られている。図2に厚さが 100 μm の AT カット水晶ウエハの厚さ分布を数値制御プラズマ CVM により均一化した例を示す。24 mm 角サイズのウエハにおける厚さムラの最大値を 107 秒の加工時間で 15 nm まで低減できている³⁾。近年共同研究企業において厚さムラを 2 nm 以下まで均一化することに成功し、世界最小サイズの水晶振動子を量産する工程を実現するとともに、本業績をもとに井上春成賞を受賞した⁴⁻⁵⁾。また、X 線集光用楕円面ミラーの形状修正⁶⁾、SOI ウエハの厚さ分布の均一化⁷⁻⁹⁾等においてもナノメータオーダの形状精度ならびに厚さの均一化を達成している。

プラズマ援用研磨 (PAP)

PAP プロセスの概念を図3に示す。本プロセスでは、ヘリウムやアルゴン等の希ガスに反応ガスを微量混合したプロセスガスをプラズマ中に供給し、生成された反応性の高いラジカルとの化学反応により研磨対象の基板表面を改質する。このとき、工具(母材よりも軟質な固体)表面もプラズマの直接照射もしくは輸送されたラジカルによる間接的な反応により積極的に改質する場合もある。反応ガスには酸化力の高いラジカルを生成するために、水蒸気(ヒドロキシルラジカル (OH) を生成)、酸素(原子状酸素を生成)、 CF_4 もしくは SF_6 (フッ素ラジカルを生成) 等を用いるが、少なくとも研磨対象である基

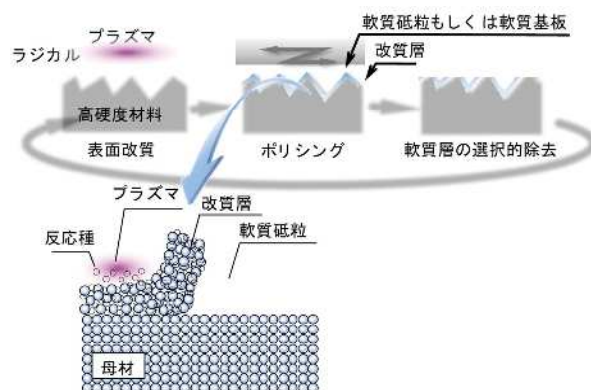


図3 プラズマ援用研磨の概念図

板はエッチングにより直接除去されないように適切なラジカル種を選定する。

たとえば SiC に対しては、不活性ガスベースの水蒸気プラズマ中で生成した酸化力の大きなヒドロキシルラジカル等を表面に照射し、表面を母材よりも軟質な酸化物へと改質する。その改質層に対して母材よりも軟質で、改質層である酸化シリコンよりは硬質もしくは同程度の硬さを有する砥粒、たとえば同じく酸化シリコンが主成分のガラス材料に対して研磨能率の高い酸化セリウムを作用させることにより、母材にダメージを与えることなく軟質部のみを容易に除去できる¹⁰⁻¹¹⁾。機械的研磨作用は砥粒が幾何的に接触する凸部から優先的に進行するため、この工程を繰り返すことで、最終的に平滑な表面をダメージフリーに形成できる。大気圧プラズマプロセスは高価な真空容器や真空ポンプが不要であり、既存のプロセス形態にとらわれない応用展開が可能であることから、このようなプラズマプロセスと砥粒加工プロセスという異種プロセスの融合が実現できた。

図4に 4H-SiC (0001) (on-axis) のダイヤラップ面に対して PAP を行った結果を示す。プラズマに供給するプロセスガスには 1.38% の水蒸気を含むヘリウムガスを用い、研磨には平均粒径が 0.5 μm の CeO_2 砥粒を PET フィルム上に接着保持した研磨フィルムを用いた。ダイヤラップ面の低倍率像にはクロスハッチ状の深いスクラッチが見られ、高倍率像においても粗さが大きく不明瞭である(図4(a))。一方、PAP を行くと砥粒が接触する凸部から研磨が進行し、深いスクラッチの周囲はステップ・テラス構造が見られるようになり(図4(b))、最終的に

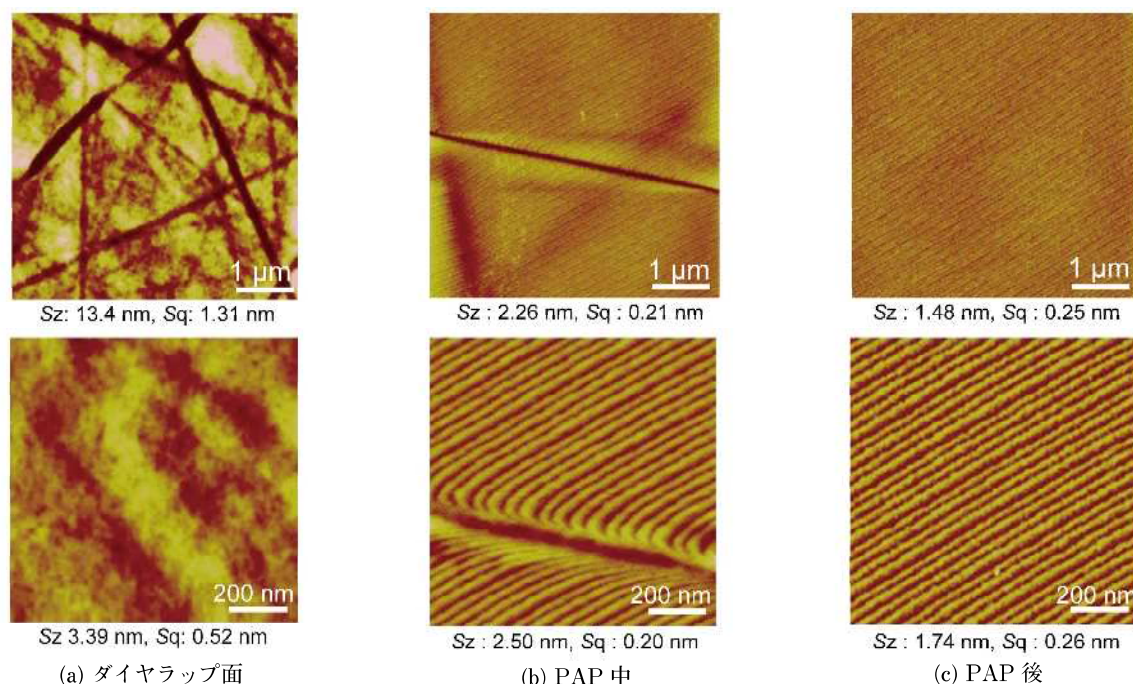


図4 4H-SiC(0001)表面のAFM像

は全面においてスクラッチの無い、明瞭なステップ-テラス構造で覆われた原子オーダーで平滑な表面が得られる (図4 (c))。気相でのプラズマエッチングや液中でのウェットエッチングでは本結果のような原子オーダーでの平滑化は原理的に生じないが、PAPにおいては砥粒と加工物の固体同士の接触摺動により、加工面の凸部から原子単位の除去加工が選択的に進行するため図4のような平滑化が進行する。GaN (0001) 基板に対して、プラズマ照射によりフッ化させた GaN 表面をレジンボンドの CeO₂ 砥石でドライ研磨を行った。その結果、研磨前の表面には 2bi-layer のステップバンチングが見られたが、研磨後にはピットフリーかつ 1bi-layer でステップ-テラス構造が明瞭に観察できる表面が得られた¹²⁾。同じ試料に対してシリカもしくはセリアスラリーを用いたCMP (Chemical Mechanical Polishing) を行った場合には、基板表面に存在していた転位を中心としてエッチピットが形成された。CMPにおいてエッチピットが形成された原因としては、研磨時に応力が付加された状態においてスラリー中に含まれるアルカリ成分が、転位近傍の歪んだ領域を選択的にエッチングしたためと推測している。完全ドライ雰囲気下で行われる PAP ではアルカリ成分によるエッチングは生じないため、欠陥が

存在する材料においてもピットフリーな研磨面を得ることができる。

また、単結晶ダイヤモンドの(100)面に対して PAP を適用した場合、ダメージフリーに 2 μm/h 以上の研磨レートが得られており、超高性能なヒートシンクやパワーデバイスへの応用展開が期待される¹³⁾。

電気化学ナノ製造プロセス

(スラリーレス電気化学機械研磨)

SiC や GaN 等のワイドギャップ半導体は、高温環境下においても信頼性の高い動作が可能であり、青色LEDや低損失パワーデバイスの作製に不可欠な材料である。しかしながら、高硬度かつ化学的に不活性のためウエハ製造におけるスライシング、ラッピング、ポリシング、いずれのプロセスにおいても要求仕様を満足するウエハを高効率に得ることが極めて困難である。現在、これらの材料の最終研磨法としてアルカリ等の薬液と遊離砥粒を含むスラリーを用いたCMPプロセスが一般的に用いられている。しかしながら、加工能率が低い、材料の表面欠陥がアルカリ等の薬液成分によって浸食されて形成されるエッチピットのために表面粗さが悪化する、凝集による砥粒の粗大化が生じてスクラッチが形成

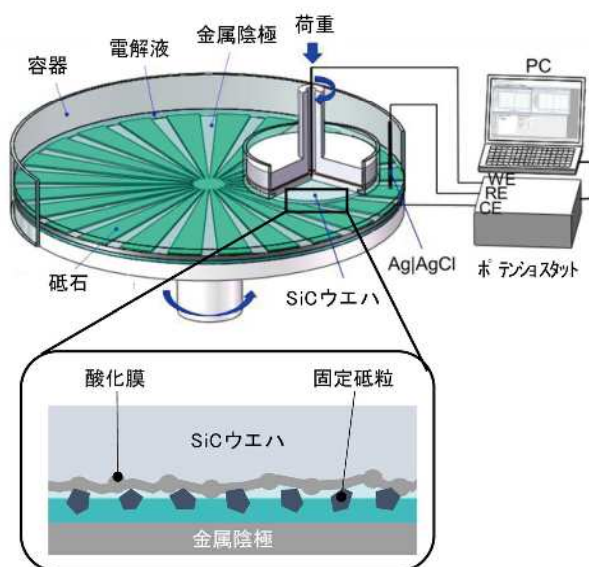
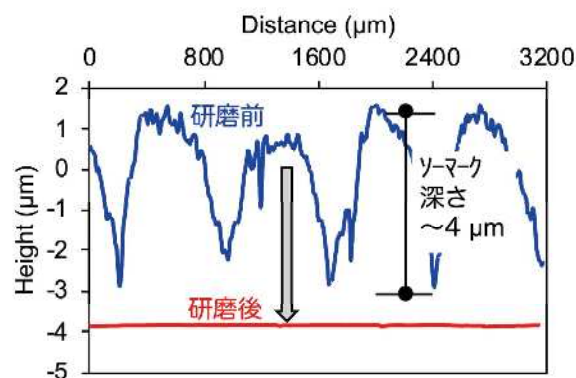


図5 スラリーレス ECMP 装置の概念図

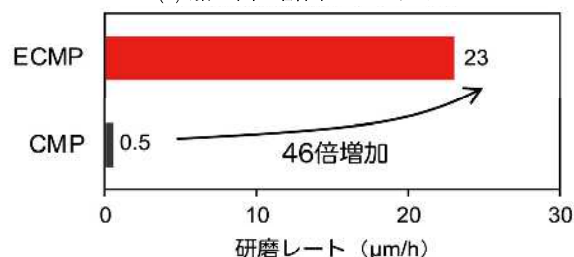
される、スラリーの購入および廃棄する際の処理コストが大きい、等の問題点を多数有している。

CMP の問題点を克服するために、我々の研究グループでは、薬液を用いることなく硬脆材料の表面を陽極酸化により軟質化し、軟質化した層のみを母材よりも低硬度な固定砥粒を作用させて除去することで、スラリーを用いずにピットフリーかつダメージフリーな表面を得る革新的なスラリーレス電気化学機械研磨 (Electrochemical Mechanical Polishing: ECMP) プロセスを考案した (図5) ¹⁴⁻¹⁶⁾。前述したプラズマ援用研磨も脱スラリー化を実現する有力な手法であるが、SiC 等の半導体材料に対しては、研磨レートを律速する陽極酸化のレートはプラズマ酸化のレートよりも格段に大きい。したがって、導電性の難加工材料を高効率に研磨する場合には ECMP の方が適すと考えている。

図6にダイヤモンドワイヤーソーによってスライスされた4H-SiC (0001) ウエハの表面を、酸化電流 10 mA/cm^2 、研磨圧力 140 kPa で研磨した際の研磨前後における断面プロファイルと研磨レートを示す。本結果では、スライス時に形成された深さが約 $4 \mu\text{m}$ のソーマークが完全に消失し、二乗平均平方根粗さ (S_q) は 286 nm から 1.4 nm まで $1/200$ に低減した。また、2時間の研磨における除去量は $46 \mu\text{m}$ であったことから、研磨レートは $23 \mu\text{m/h}$ と算出された¹⁷⁾。通常の CMP における SiC の研磨レートは $0.5 \sim 1 \mu\text{m/h}$ であり、現状比で $20 \sim 40$



(a) 加工面の断面プロファイル



(b) 研磨レートの比較

図6 4H-SiC (0001) スライス面の ECMP 結果

倍の研磨レートの達成に成功した。

図7に4H-SiCをダイヤモンドワイヤーソーでスライスした表面、ダイヤモンド砥粒を用いてラッピングした表面、スライス面を ECMP により研磨した表面の顕微鏡写真と共焦点ラマン顕微鏡により深さ方向の残留応力分布を測定した結果を示す。スライス面には引張と圧縮が混在する残留応力層が深さ $16 \mu\text{m}$ 以上にわたって見られ、SiC よりも硬度が大きいダイヤモンド砥粒を用いてラッピングした表面にも深さ約 $4 \mu\text{m}$ の圧縮応力歪みが見られる。一方、ECMP を行った表面の変質層深さは、ラマン顕微鏡の検出深さ分解能 ($\sim 100 \text{ nm}$) 以下である。ダイヤモンドラッピングのように、通常は研磨の高速化を図ると加工面に導入されるダメージ層は深くなるが、我々の ECMP プロセスは高効率性とダメージフリーを両立する画期的な研磨法と言える。

おわりに

形状精度がナノメートルオーダの超精密光学素子や、ダメージフリーかつ原子オーダの表面粗さが要求されるデバイス用半導体ウエハを作製する場合、現状の機械加工を主とする加工プロセスは、さらなる高精度化ならびに高品質化を目指す上では、もはや限界に達した感がある。機械加工は加工能率が高いと

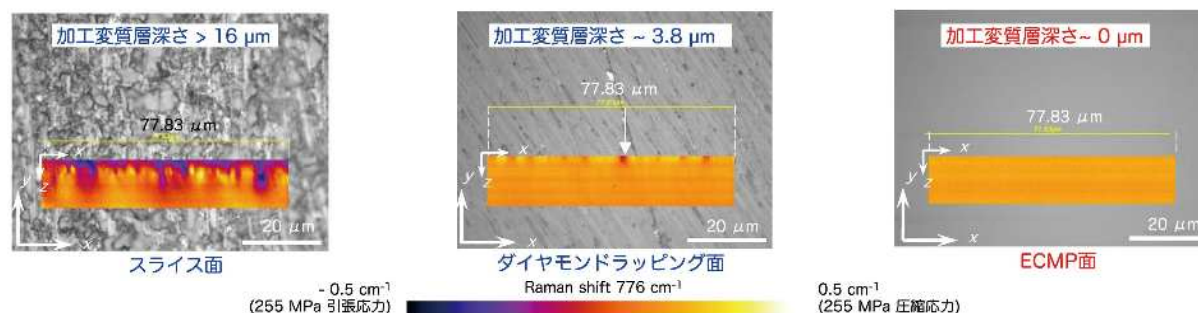


図7 共焦点ラマン顕微鏡により測定した各種 SiC ウエハ表面の残留応力分布

いう長所を有するが、その反面変形破壊という加工現象に関与する転位やクラック等の結晶欠陥は、原子レベルから考えると非常に大きな空間を占めており、その大きさが変形および除去単位の微小化を物理的に制限している。また、加工表面には転位や空孔等の欠陥から成る加工変質層が残存する。よって、さらなる加工プロセスの高精度化を図るためには、このような機械的な手法に代わって、加工現象として理想的である化学的な反応を用いた加工法の開発が急務となる。これらの要求に対して、我々の研究グループでは機械加工に置き換わる全く新しい概念の物理化学的ナノ製造プロセスとして、プラズマ CVM、プラズマ援用研磨、スラリーレス電気化学機械研磨を提案し、本稿ではその原理を解説するとともに実施例を紹介した。現在、企業との共同研究により本プロセスの実用化を目指した研究開発を精力的に行っており、今後、従来加工技術の限界を打ち破る革新的な加工プロセスとして位置付けられ、ものづくり技術の発展に貢献することを願っている。

参考文献

- 1) Y. Mori, K. Yamamura, K. Yamauchi, K. Yoshii, T. Kataoka, K. Endo, K. Inagaki & H. Kakiuchi: Plasma CVM (Chemical Vaporization Machining): An Ultra Precision Machining Technique Using High-Pressure Reactive Plasma, *Nanotechnology* **4**, 225 (1993).
- 2) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Yamamura & Y. Sano: Development of Plasma Chemical Vaporization Machining, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 4627 (2000).
- 3) K. Yamamura, M. Ueda, M. Shibahara & N. Zettsu: Finishing of AT-Cut Quartz Crystal Wafer with Nanometric Thickness Uniformity by Pulse-Modulated Atmospheric Pressure Plasma Etching, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 2922 (2011).
- 4) 第42回井上春成賞：プラズマ CVM 技術を応用した超小型水晶振動子の開発
- 5) 夢を描く挑戦者たち 水晶振動子編：
<https://www.youtube.com/watch?v=7it4ucSdmuA>
- 6) K. Yamamura, K. Yamauchi, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and Y. Mori, Fabrication of elliptical mirror at nanometer-level accuracy for hard x-ray focusing by numerically controlled plasma chemical vaporization machining, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 4549 (2003).
- 7) 森 勇藏, 佐野泰久, 山村和也, 森田 諭, 森田瑞穂, 大嶋一郎, 齊藤祐司, 須川成利, 大見忠弘, 数値制御プラズマ CVM (Chemical Vaporization Machining) による SOI の薄膜化—デバイス用基板としての加工面の評価—, *精密工学会誌* **69**, 721 (2003).
- 8) Y. Mori, K. Yamamura, Y. Sano, Thinning of silicon-on-insulator wafers by numerically controlled plasma chemical vaporization machining, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 942 (2004).
- 9) Y. Sano, K. Yamamura, H. Mimura, K. Yamauchi, Y. Mori, Fabrication of ultrathin and highly uniform silicon on insulator by

- numerically controlled plasma chemical vaporization machining, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 086102 (2007).
- 10) K. Yamamura, T. Takiguchi, M. Ueda, H. Deng, A.N. Hattori & N. Zettsu: Plasma Assisted Polishing of Single Crystal SiC for Obtaining Atomically Flat Strain-Free Surface, *Annals of the CIRP* **60**, 571 (2011).
 - 11) H. Deng & K. Yamamura: Atomic-Scale Flattening Mechanism of 4H-SiC (0001) in Plasma Assisted Polishing, *Annals of the CIRP* **62**, 575 (2013).
 - 12) H. Deng, K. Endo & K. Yamamura: Plasma-Assisted Polishing of Gallium Nitride to Obtain a Pit-Free and Atomically Flat Surface, *Annals of the CIRP* **64**, 531 (2015).
 - 13) K. Yamamura, K. Emori, R. Sun, Y. Ohkubo, K. Endo, H. Yamada, A. Chayahara & Y. Mokuno: Damage-Free Highly Efficient Polishing of Single-Crystal Diamond Wafer by Plasma-Assisted Polishing, *Annals of the CIRP* **67**, 353 (2018).
 - 14) Xu. Yang, R. Sun, Y. Ohkubo, K. Kawai, K. Arima, K. Endo, K. Yamamura, Investigation of Anodic Oxidation Mechanism of 4H-SiC (0001) for Electrochemical Mechanical Polishing, *Electrochimica Acta* **271**, 666-676 (2018).
 - 15) Xu. Yang, R. Sun, K. Kawai, K. Arima, K. Yamamura, Surface Modification and Microstructuring of 4H-SiC (0001) by Anodic Oxidation with Sodium Chloride Aqueous Solution, *Applied Materials & Interfaces* **11**, 2535-2542 (2019).
 - 16) Xu. Yang, X. Yang, R. Sun, K. Kawai, K. Arima, K. Yamamura, Obtaining Atomically Smooth 4H-SiC (0001) Surface by Controlling Balance Between Anodizing and Polishing in Electrochemical Mechanical Polishing, *Nanomanufacturing and Metrology* **2**, 140-147 (2019).
 - 17) Xu. Yang, X. Yang, K. Kawai, K. Arima, K. Yamamura, Highly Efficient Planarization of Sliced 4H-SiC (0001) Wafer by Slurryless Electrochemical Mechanical Polishing, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **144**, 103431 (2019).

