

ナノ製造科学

大阪大学大学院 工学研究科

精密科学・応用物理学専攻 教授

山村 和也

1 はじめに

本研究室は、2017年8月に工学研究科精密科学・応用物理学専攻、精密科学コースの1領域としてスタートした。筆者は1991年4月に工学部精密工学科の助手として着任して以来、27年にわたり一貫して新しい基盤加工技術の研究・開発に従事してきた。現在、学部、修士時代から取り組んでいる大気圧プラズマプロセスをベースとした超精密加工プロセスの開発に加えて、電気化学的な手法も適用した研磨プロセスの開発も行っている。これらの新規加工プロセスは超高精度な光学素子の製造や高性能電子デバイス作製の半導体基板の加工に適用することで加工の精度や能率を飛躍的に高めることを念頭においているが、いずれの分野においてもナノ、サブナノメートルオーダーの精度が要求される。筆者は、そのような究極の精度を工業的に有用な能率で得ることを可能にする技術をサイエンスに基づいた思考により実現することを理念とした『ナノ製造科学』を標榜して研究・開発に取り組んでいる。本稿では、開発したナノ製造プロセスの概要を解説するとともに実用化された例を紹介する。

2 ナノ製造科学の理念

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。われわれ人類は、いかに便利で快適な生活ができるかという思いのもとに、多種多様な生産活動を行って発展し続けてきたわけであるが、その発展は加工技術の進展が支えてきたと言っても過言ではない。有史以来、加工技術に対しては常に高品質化と高精度化が求められてきたが、現在では、半導体デバイスにおいて線幅10ナノメートルを切る超微細な回路パターンの形成に不可欠なEUVL (Extreme Ultra Violet Lithography) 露光機用の反射ミラーから、身近な例では携帯電話のカメラ用の

非球面レンズに至るまで、ナノメートル精度の形状とサブナノメートルオーダーの表面粗さの実現が加工技術には求められている。このような要求に対して、既存の切削や研削等の機械的な加工法を適用した場合、加工速度は大きいものの、脆性破壊や塑性変形を加工現象として利用するため、必然的にダメージが導入され、素材が本来有する優れた物理・化学的性質を維持することができない。また、工具が接触する加工であるために外部からの振動や熱変形等の影響により、工具の接触位置が変動して加工精度が悪化するという、いわゆる母性原理が作用するため、ナノメートルオーダーの加工精度を恒常的に達成することは極めて困難である。機械加工における加工精度を向上させるには、装置本体の剛性、ワークテーブルの運動精度、工具の品質、温度環境等のすべてにおいて高精度化を図る必要がある。その結果、装置価格やユーティリティーが極めて高額になるだけでなく、取扱いの難易度も格段に高くなるため、製造現場に導入する際のバリアが非常に高くなってしまふことは否めない。したがって、これらの諸問題を解決するためには、既存技術の改良だけでは極めて困難であり、新しい概念の革新的な加工技術の開発が望まれている。我々は加工に用いられる物理化学現象を原子レベルで理解して活用することで、従来技術を凌駕する精度と能率を両立する『ナノ製造科学 (nanoManufacturing Science)』をものづくり分野における新たな学問領域として創出し、有史以来連綿と受け継がれてきた機械加工プロセスを一新する革新的な『ナノ製造プロセス』を創出することを研究室の理念としている。

3 プラズマナノ製造プロセス

図1にプラズマナノ製造プロセス (Plasma nanoManufacturing) の概要を示す。本プロセスは、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: 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。プラズマCVMは、大気開放下、あるいは大気圧近傍において局所的な反応性プラズマを発生させ、これを数値制御走査することで広領域における形状創成と加工変質層の除去を行うドライエッチングプロセスである。一方、プラズマ援用研磨はプラズマを照射することで硬脆材料の表面を化学的に軟質化し、軟質化した層のみを母材よりも軟質な固定砥粒を作用させて除去することで高品位に表面を仕上げるプロセスであり、単結晶SiCや単結晶GaNウエハの表面仕上げにおいてダメージフリーかつ原子オーダーで平滑な表面が得られている。これら2つのプロセスを効果的に適用することにより、形状創成から表面仕上げに至るまでのプロセスをドライ雰囲気下で一貫して行うことが可能となる。以下に両プロセスを詳述する。

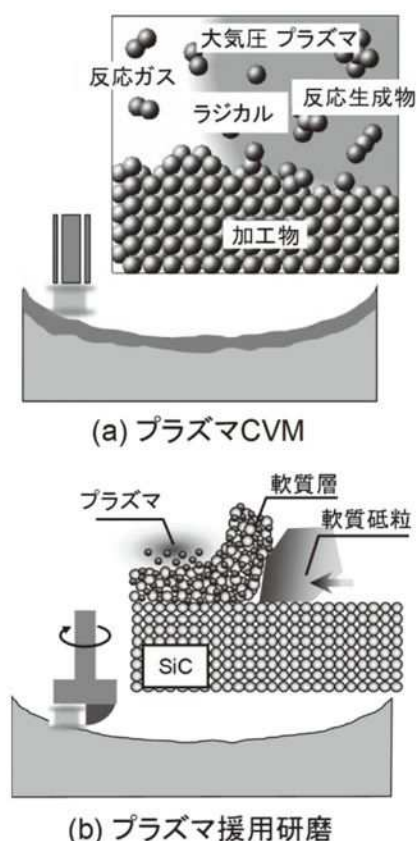


図1 プラズマナノ製造プロセス

3.1 プラズマCVMによるナノ精度の形状創成

プラズマCVM法は私の恩師である森勇藏大阪大学名誉教授が、大気圧プラズマを用いることにより、

加工現象としては化学的な反応を用いながら、機械加工に匹敵する空間制御性と加工能率を有する新しい加工法を開発することを目的として、1988年（昭和63年）頃から研究を開始した。大気圧プラズマプロセスは、今でこそ表面改質やドライ洗浄等、さまざまな用途に実用化されているが、当時は大気圧プラズマの応用研究は皆無であり、世界的に見ても先駆けであった。私は研究室のテーマとして携わった2代目の学生であり、以来、30年にわたって本手法の研究開発に取り組んでいる。本手法は、工具等の接触が無い原子単位の加工法であることから、機械加工では問題となる振動や熱変形といった精度に影響を与える外乱の影響を受けにくい（脱母性原理）。したがって、局所プラズマを数値制御走査することにより、ナノメートルレベルの形状精度が容易に得られる。また、大気圧プラズマ中ではイオンの平均自由行程が短いため、電界加速によってイオンが得る運動エネルギーは小さく、イオン衝撃による表面損傷はほとんどない¹⁾。したがって、加工に寄与するのは主として中性のラジカルによる純粋な化学反応であるため、材料本来の性質を損なうことなく、結晶学的観点からも極めて優れた加工面の創成が期待できる。また、真空排気ならびに排気のためのチャンバーや真空ポンプが不要であることから、プロセスが簡便化できるとともに装置コストを大幅に低減できる。従来の機械加工とプラズマCVMの比較を図2に示す。

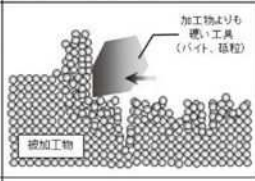
項目	機械加工	プラズマCVM
イメージ図		
加工原理	機械的作用による材料欠陥の導入、運動、増殖を利用	プラズマにより生成したラジカルの化学反応を利用
加工精度	工具の位置制御により形状を創成するため、機械の精度、振動、熱変形等に依存する	加工量をプラズマの滞在時間で制御するため、機械の精度や外乱の影響を受けにくい
ダメージ	加工変質層が形成されるため材料物性を活かさない	化学反応を利用するため加工変質層無し

図2 機械加工とプラズマCVMの比較

図3に数値制御プラズマCVM (Numerically Controlled Plasma CVM: NC-PCVM) による形状創成プロセスのシーケンスを示す。本プロセスではまず温度が厳密に制御された恒温槽等で被加工物の形状を測定し、設計形状からの誤差分布データを取得

する。次に被加工物上の誤差量分布に応じて局所プラズマの照射時間を決定す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を、誤差量分布と単位時間当たりの局所加工量分布とのデコンボリューションシミュレーションによって算出し、得られた速度分布に基づいて修正加工をおこなう。最後に必要に応じて再度形状測定をおこない加工精度を検証する。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、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であると言える。これまでに、X線集光用楕円面ミラーの形状修正²⁾、SOIウエハや水晶ウエハの厚さ分布の均一化³⁻⁵⁾等において、いずれもナノメートルオーダーの形状精度と厚さの均一化を達成している。特に水晶ウエハに関しては厚さムラを2 nm以下に均一化し、世界最小サイズの水晶振動子を量産する工程の実現に貢献している^{6, 7)}。

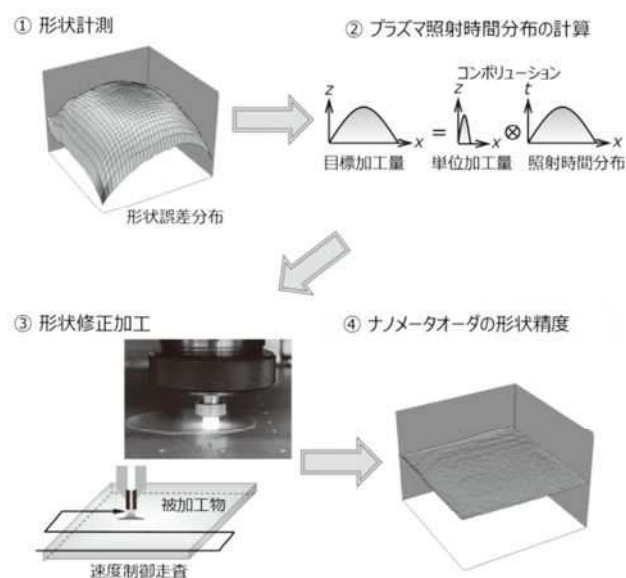


図3 数値制御プラズマCVMによる形状創成

3.2 プラズマ援用研磨

通常の機械加工においては、高精度定盤の形状転写によるラッピングならびに遊離砥粒のランダムな運動による研磨によって容易に平坦化・平滑化ができる。しかしながら、その除去過程においては工具である砥粒と加工物との硬度差による塑性変形や脆性破壊といった現象が用いられるため、加工物の表面にはマイクロクラッチや加工変質層が原理的に形成され、材料本来の電気的、化学的物性が損なわ

れてしまうことは否めない。一方、プラズマCVMのような化学的なエッチングプロセスでは、プラズマ中で活性化された中性の反応種と基板表面原子との化学反応により揮発性の反応生成物が形成され、これらが自発的に気化することによって加工が進行する。したがって、電子デバイスの動作特性に影響を与える加工変質層は形成されず、除去メカニズムとしては理想的といえる。しかしながら、電気的に中性の反応種を主として作用させるプラズマエッチングでは除去反応は等方的に進行するため、加工物の表面を原子レベルで平滑化することは困難である。

プラズマ援用研磨法は、図1(b)に示すように大気圧プラズマを照射することで加工物の表面に軟質な改質層を形成し、母材よりも軟質な砥粒を作用させて改質層を除去することで高硬度材料を容易に研磨できる新しい加工技術である⁸⁾。軟質化プロセスにおいて用い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）、CF₄もしくはSF₆（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スペ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(OH・)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度を有する砥粒、たとえば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^{9, 10)}。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に低損失パワーデバイス用の基板として有望な4H-SiC(0001)面に対して、ダイヤモンド砥粒を用いてラッピングを行った場合、および水蒸気を含有したヘリウムプラズマを照射しながらセリア砥粒を用いて研磨した場合の表面粗さ、ならびに断面TEM

(Transmission Electron Microscopy) 像を示す。ダイヤモンドラッピング面には多数のスクラッチが見られ、最表面の結晶構造はアモルファス化しているのに対し、プラズマ援用研磨面はステップ・テラス構造が観察されるほど原子オーダーで平滑であり、また、加工変質層が全くない結晶学的に完全な表面が得られている¹¹⁾。

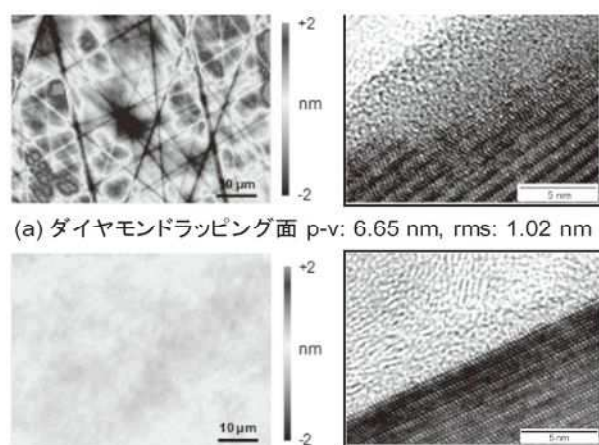


図4 SiC研磨面の表面粗さと断面TEM像

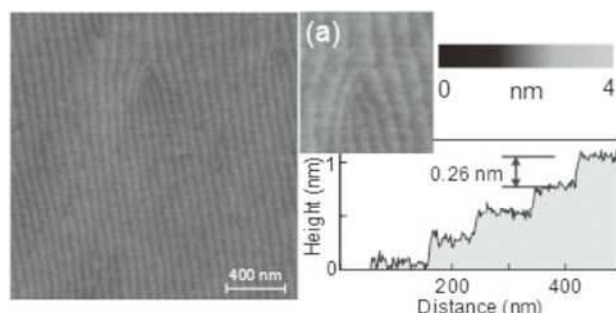


図5 プラズマ援用研磨をしたGaN(0001)面のAFM像

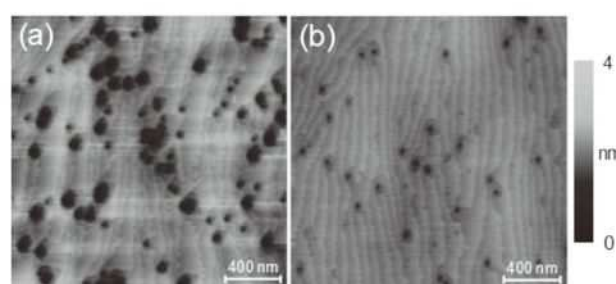


図6 スラリー研磨後のGaN(0001)表面のAFM像
(a)シリカスラリー、(b)セリアスラリー

図5は青色発光ダイオードや高周波パワーデバイス用基板として有用なGaNのプラズマ援用研磨面であるが、ステップ高さが1-bilayerのステップ・テラス構造が見られる原子オーダーで平滑な表面が得られた¹²⁾。また、図中の(a)に示される転位部にはエッチピットは見られない。一方、スラリーを用いたGaN

(0001)基板のCMP (Chemical Mechanical Polishing) 研磨においては、図6に示すように基板の転位部にエッチピットが形成されて表面粗さが大幅に悪化し、特にシリカスラリーを用いた場合(a)には、ピットの形成密度とサイズが大きいことが分かる。スラリー研磨においては研磨圧力が作用した場においてスラリー中に含まれるアルカリ成分がGaNの転位芯をエッチングすることでピットが生じるのに対し、プラズマ援用研磨においては、プラズマ照射により改質された表層のみがセリア砥粒の擦過により除去され、転位芯のエッチングは生じないということが推察され、我々が提唱する完全ドライ研磨プロセスの優位性を示せたと考えている。最近、物質中で最も硬いダイヤモンド基板に対してもプラズマ援用研磨を適用することで、高能率かつダメージフリーに研磨できる結果が得られており、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ている¹³⁾。また、本稿では述べなかったが、通常のプラズマ処理では困難なフッ素樹脂に対する高接着性の付与を、独自に開発した熱アシスト大気圧プラズマ処理により実現し、接着剤を用いることなくフッ素樹脂とブチルゴム、銀塩インク、銅ペースト、PDMS等とを強固に接着することに成功しており¹⁴⁻¹⁶⁾、プラズマナノ製造プロセスのさらなる応用展開が期待できる。

4 おわりに

硬脆機能性材料であるワイドギャップ半導体基板やガラスモールドレンズ用高精度金型等をナノオーダーの精度で形状を創成し、かつ原子オーダーで平滑な表面をダメージフリーに得るためには、従来の機械加工プロセスの延長ではその要求に応えることが非常に困難になってきている。機械加工は加工能率が高いという長所を有するが、加工現象に関与する転位やクラック等の材料欠陥は、原子レベルで見た場合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、加工後の表面には塑性変形に伴うひずみや空孔等の欠陥から成る加工変質層が形成されるために、材料本来の優れた機械的、化学的、電気的な物性が損なわれてしまう。よって、さらなる加工プロセスの高度化を図るためには、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っている。この要求に対し

て、我々はプラズマを用いた新たな『プラズマナノ製造プロセス：Plasma nanoManufacturing』を提唱し、本稿ではその原理を概説するとともに、特にワイドギャップ半導体材料に対するプラズマ援用研磨の実施例を紹介した。これまでに基礎実験のレベルにおいては、プラズマ照射を援用することで研磨レートが向上するとともに原子オーダーで平滑な表面がダメージフリーに得られ、また、従来のスラリープロセスに対する優位性も示すことができている。現在、本プロセスの実用化に向けた開発を学生や企業の研究者と協働で精力的に行っており、難加工機能性材料の高効率・高品位加工実現の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Yamamura, Y. Sano, Development of plasma chemical vaporization machining, *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000) 4627.
- 2) K. Yamamura, K. Yamauchi, H. Mimura, Y. Sano, A. Saito, K. Endo, A. Souvorov, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, 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** (2003) 4549.
- 3) Y. Mori, K. Yamamura, Y. Sano, Thinning of silicon-on-insulator wafers by numerically controlled plasma chemical vaporization machining, *Rev. Sci. Instrum.*, **75** (2004) 942.
- 4) 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** (2007) 086102.
- 5) K. Yamamura, S. Shimada, Y. Mori, Damage-free improvement of thickness uniformity of quartz crystal wafer by plasma chemical vaporization machining, *Annals of the CIRP*, **57** (2008) 567.
- 6) 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
- 7) 夢を描く挑戦者たち 水晶振動子編:
<https://www.youtube.com/watch?v=7it4ucSdmuA>
- 8) 特許第5614677号
- 9) K. Yamamura, T. Takiguchi, M. Ueda, H. Deng, A.N. Hattori and N. Zettsu, Plasma assisted polishing of single crystal SiC for obtaining atomically flat strain-free surface, *Annals of the CIRP* **60** (2011) 571.
- 10) H. Deng, K. Yamamura, Atomic-scale flattening mechanism of 4H-SiC (0001) in plasma assisted polishing, *Annals of the CIRP*, **62** (2013) 575.
- 11) H. Deng, K. Monna, T. Tabata, K. Endo, K. Yamamura, Optimization of the plasma oxidation and abrasive polishing processes in plasma-assisted polishing for highly effective planarization of 4H-SiC *Annals of the CIRP*, **63** (2014) 529.
- 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** (2015) 531.
- 13) 山村和也, プラズマ援用研磨によるワイドギャップ半導体材料の超平滑仕上げ, *自動車技術* **72** (2018) 42.
- 14) 大久保雄司, 石原健人, 佐藤悠, 遠藤勝義, 山村和也, 熱アシストプラズマ処理によるポリテトラフルオロエチレンと無電解銅めっき膜の密着性向上, *表面技術* **70** (2016) 551.
- 15) Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, Adhesive-free adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) and isobutylene-isoprene rubber (IIR) via heat-assisted plasma treatment, *RSC Adv.* **7** (2017) 6432.
- 16) Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, Drastic improvement in adhesion property of polytetrafluoroethylene (PTFE) via heat-assisted plasma treatment using a heater, *Scientific Reports* **7** (2017) 9476.

(精密 平成1年卒 3年前期)