窒化アルミニウム多結晶基板の湿式研磨における表面損傷の電子顕微鏡観察

高橋 裕・菊池正雄・鈴木重信*・須賀唯知**

東京大学工学部精密機械工学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

*職業訓練大学校福祉工学科, 229 神奈川県相模原市相模 1960

**東京大学先端科学技術研究センター, 153 東京都目黒区駒場 4-6-1

Transmission Electron Microscopy of Surface Damages Resulting from Wet Polishing in a Polycrystalline Aluminum Nitride Substrate

Yutaka TAKAHASHI, Masao KIKUCHI, Shigenobu SUZUKI* and Tadatomo SUGA**

Department of Precision Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

*Department of Rehabilitation Engineering, Institute of Vocational Training, 1960, Sagami, Sagamihara-shi, Kanagawa 229

**Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153

[Received January 29, 1991; Accepted April 19, 1991]

AlN polycrystalline specimens were wet-polished with Al_2O_3 and Cr_2O_3 abrasives. A flat surface with a roughness of 100 nm was achieved, while the surface layer was heavily damaged. High-voltage electron microscopy revealed that the damaged and/or dislocated layer was about $0.5\ \mu\text{m}$ thick and a few dislocations propagated deeper. The source of dislocation such as free surface and grain boundary was discussed.

Key-words : AlN, Wet polishing, Surface damage, Al_2O_3 abrasive, Cr_2O_3 abrasive, Transmission electron microscopy, Dislocation

1. 緒 言

LSI の小型化, 高密度化に伴い, セラミックス基板に対して種々の厳しい要求が課されるようになってきた。最も重要な特性は高抵抗, 高絶縁性, 低誘電損などの電気的性質であるが, 高放熱性, 低熱膨張率, 高温安定性などの熱的性質も重要な因子である¹⁾。このような要請を満たす材料としてアルミナ(サファイア)が従来用いられてきたが, 近年, これを凌駕する候補として窒化アルミニウム (AlN) が注目されている^{2), 3)}。特に, 熱伝導度は Al_2O_3 より約 1 けたも大きく^{4), 5)}, BeO のような毒性を持たないことが有利な点として挙げられる。

AlN は金属と同程度の熱伝導度を有するが, 絶縁体であるためフォノンがその担い手となる。このため, O, Fe, Si などの不純物原子 (点欠陥)^{6), 7)} や転位⁸⁾, 積層欠陥^{8)~10)}, 粒界¹¹⁾ (線欠陥, 面欠陥) の存在は熱伝導度に敏感に影響し, そのプロセッシングにおいては欠陥の発生に留意しなければ高放熱特性を得ることができない。

AlN を厚膜あるいは薄膜回路用の基板として用いる場合, あらかじめポリシングを施し平滑面を出す必要があるところ,

(1) 結晶構造が六方晶系であるため除去速度に異方性があり, 多結晶材料では各結晶粒で段差を踏む (表面粗さへの影響),

(2) AlN 多結晶は粒界強度が弱く, 結晶粒の脱離が起こりやすい (表面損傷の発生),

などの問題点を抱えているため, 効率的な AlN 基板のポリシングは困難な状況にある。

最近, 著者らは酸化物砥粒により形成したポリシングディスクによるセラミックスの研磨法を開発した¹²⁾。この方法を AlN 多結晶体に適用したところ, 極めて効率良く研磨されることが示された¹³⁾。しかしながら, その加工表面の微細組織, 特に加工による表面損傷については不明なままにされている。本研究においては透過電子顕微鏡 (TEM) により研磨に伴う表面損傷を観察したので, その結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 研磨条件

供試材是一片約 6 mm, 厚さ 1 mm の AlN 多結晶 (徳山曹達, シェイパル SH-15) である。研磨機はニューダイヤラップ ML-461 (マルトー) を, 研磨ディスクとしては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (平均粒径 $2\ \mu\text{m}$) ないしは Cr_2O_3 (平均粒径 $2\ \mu\text{m}$) にフェノール樹脂をバインダーとして 5% 加え, 成形したものの 2 種類を用いた。

試料小片を熱ワックスによりサンプルホルダーに張り付け, 水道水による湿式下において加工圧 0.17 MPa, 加工速度 1.1 m/s の条件で研磨を行った。途中, 1.8 ks ごとに試料厚みを測定して除去速度を調べた。研磨後, アルコール, アセトン中で良く超音波洗浄し, 表面粗さ測定 (触針式表面粗さ計タリステップ, ランクテラーボブソン社) 及び TEM 観察に供した。

2.2 TEM 試料作製法

TEM 観察のための薄膜試料は 2 種類の方法で作製した。

断面観察: 研磨方向に直交する方向からの観察より, 加工層の深さ方向に関する情報が得られる。薄膜試料は通常の断面 TEM 法¹⁴⁾により作製した。

(1) 研磨面を向い合せにしてアラルライトで張り付け

る。

(2) ダイヤモンドホイールを用いて薄板を切り出す。

(3) エメリー紙を用いて約0.1 mmの厚みまで機械的に研磨した後、単孔メッシュに張り付ける。

(4) イオンシニング（加速電圧4～5 kV）により最終研磨を行う。

研磨方向からの観察：断面観察の結果に研磨方向からの観察結果を付け加えることにより、欠陥分布の3次元的描像が明らかになる。この試料はバックシニング法により作製した。

(1) 研磨面と逆側から厚さ約0.1 mmまで機械研磨を行い、単孔メッシュに張り付ける。

(2) 研磨面の逆側のみからイオンシニングを施す。

これらの試料はJEM-1250超高压電子顕微鏡（加速電圧1000 kV）を用いて観察を行った。

3. 結果

3.1 表面粗さの測定結果

図1(a)に除去厚みの時間依存性を、図1(b)に研磨された試料の表面粗さ測定の結果を示す。 Al_2O_3 及び Cr_2O_3 のいずれの砥粒においても10 $\mu\text{m}/\text{ks}$ 程度の高加工能率が得られており、かつ表面粗さ R_{max} は100 nm以下であることが分る。

一方、図2にはこの試料のバルク内の組織を示す。粒径はおおよそ3 μm 程度であり、粒内には積層不整や転位などの欠陥はほとんど見られない。 AlN 多結晶体において粒界の強度は非常に低く、粒界破壊しやすい性質を持つ（図3、各粒の電子線回折からクラックの上下で結晶方位が異なり、粒界割れであることが確認されている）。しかしながら測定された表面粗さは結晶粒径よりはるかに小さく、前述の研磨工程では結晶粒の剝離が生じていないことを意味している。

したがって、以上の結果だけからは Al_2O_3 及び Cr_2O_3 砥粒の湿式研磨は非常に優れた方法であるように見える。ところが以下のTEM観察から分かるように表面近傍には著しい損傷が生じていた。

3.2 Cr_2O_3 砥粒で研磨した試料の断面観察の結果

図4には Cr_2O_3 砥粒で研磨した試料の断面観察の結果を示す。この写真においては試料端近傍はバルクの組織と同じであり研磨面最表面には全く欠陥が存在しないように見えるが、これは薄膜作製時に生じたアーティファクトであることを注意しておかねばならない。つまり、断面試料の作製においては貼り合わせた部分から優先的にイオンエッチングを受けるため、この場合はすでに最表面は削れてしまっている。

研磨最表面を観察するためには接着剤が付いている部分を観察するのが安全である。図5ではコントラストの関係で明確には見えないが、試料端上部にエポキシ樹脂が厚く付着し、最表面を示す目印となる。このような部分は図4のような場合と比較して試料が厚いため、超高压電子顕微鏡を用いないと良質な像が得られない。この写真から、

Fig. 1. (a) Polishing rate and (b) surface roughness of AlN polycrystalline specimens wet-polished with Cr_2O_3 and Al_2O_3 abrasives. Polishing rates are 5.83 $\mu\text{m}/\text{ks}$ and 8.29 $\mu\text{m}/\text{ks}$, respectively. A maximum of the surface roughness is less than 100 nm in both cases.

Fig. 2. TEM micrograph of bulk structure of a polycrystalline AlN. The grain size is about 3 μm and lattice defects such as dislocation and stacking fault are not found in grains.

表面から約0.3 μm の厚みで高密度の転位層が生成し、転位の一部はすべり運動を起こしてさらに深い部分にまで侵

Fig. 3. Microcrack in a thin foil AlN. Note that a fracture dominantly occurs at grain boundaries.

Fig. 4. Artefact of ion thinning in cross-sectional observation of a polished surface. A surface layer is preferentially attacked and etched by argon beam.

Fig. 5. Cross-sectional view of Cr_2O_3 wet-polished surface. A glue is a marker of the real surface. An enlarged image shows that the surface layer is heavily dislocated and some dislocations propagate to a deeper region.

入していることが分る。したがって、この高密度転位層の存在により基板表面近傍での熱伝導は著しく低下している

ことが予想される。

このような表面から内部に伝播する転位の性質を決定するため種々の回折波で観察を行った。図6、図7は図5からわずかに横に外れた視野であるが、最表面は削り取られ伝播した転位のみが見られる。

図6において、(b) $g=00\cdot\bar{2}$ 及び(c) $g=01\cdot\bar{3}$ で転位像が消失しているためバーガースベクトルは $b=\pm a[10\cdot\bar{0}]$ (4指数表示では $\pm a/3[2\bar{1}\bar{1}0]$) である。また、トレース解析¹⁵⁾を用いて転位線の方法を決定すると (図8(a)), $u=[1.000\ 0.088\ 0.005]\div[10\cdot\bar{0}]$ と底面上に存在し¹⁶⁾, b と u がほぼ平行であるためらせん成分が強い転位であることが分かる(4指数表示では $u//[2\bar{1}\bar{1}0]$, 図8(a)中には黒丸で示した)。

一方、図7における半ループにおいては、バーガースベクトルは同様に $b=\pm a[10\cdot\bar{0}]$ ($=\pm a/3[2\bar{1}\bar{1}0]$) であるが、図7(a)から明らかなように転位線は底面に乗っていない。この転位の存在する結晶面を決定するために図7(a)右図の模式的に示したような三つの部分に分割し、同様にトレース解析を行った (図8(b))。この図から転位線は $(01\cdot\bar{0})$ 面 ($(01\bar{1}0)$ 面) に存在し、 b がこの面に平

Fig. 6. A series of dark-field images of dislocations near the surface polished with Cr_2O_3 abrasive. The Burgers vector is determined to be $b=a[10\cdot\bar{0}]$ from Figs. (b) and (c). The dislocation line lays on the basal plane since the trace is almost perpendicular to c^* -direction in Fig. (a). A detail of trace analysis of the dislocation line u is illustrated in Fig. 8(a).

Fig. 7. Another type of dislocations propagating from the surface layer. The Burgers vector is $b=a[10\cdot0]$ similarly, but the slip plane is not the basal plane. A half loop is separated into three segments u_1 , u_2 and u_3 which are analyzed in Fig. 8(b).

行であるためすべり運動を起こしていることが分かる。

したがって、これらの転位はいずれも底面上での最短の格子ベクトルに相当する $b=a\langle 10\cdot0 \rangle$ 型のバーガースベクトルを持つが、転位線が前者は底面 (basal plane, $\{00\cdot1\}$ 面) に、後者は円筒面 (prismatic plane, $\{01\cdot0\}$ 面) に存在する。つまり、AlN の Cr_2O_3 砥粒研磨においては最低 2 種類のすべり系が活動することが結論される。

しかしながら、この転位の運動は最表面に露出した 1 個の結晶粒に限られ、それ以下の粒には伝播しない。図 9 の観察例では一つのすべり系のみが活動し、研磨表面に起源を持つ転位の張り出が生じている。しかし結晶粒界に達した転位は部分転位に分解せず、もとのバーガースベクトルを保ったまま粒界面上で活動を停止する^{17),18)}。更に下部の結晶粒に伝播するためには上下の結晶粒ですべり方向がおおよそ一致する必要がある¹⁹⁾、この場合は粒界上に拘束された部分が新たな転位源として下部に作用するだけの駆動力が与えられなかったことが分かる。

3.3 Cr_2O_3 砥粒で研磨した試料の研磨方向からの観察結果

断面観察において良好な薄膜試料の作製は困難なため非常に限られた視野しか観察することができず、研磨面全体をキャラクターゼーションしていない危険性がある。一方、研磨面方向からの観察では深さ方向の情報は限られるが、広範囲な領域を観察することができる。このため、2

Fig. 8. $\{00\cdot1\}$ stereograms corresponding to (a) Fig. 6 and (b) Fig. 7. The incidence beam directions are plotted by crosses and the trace directions of a dislocation are plotted by open circles. Photos (a)–(e) in Fig. 6 correspond to Points 4, 2, 17, 16, 11 in Fig. 8(a), while photos (a)–(e) in Fig. 7 correspond to Points 6, 13, 17, 5, 15 in Fig. 8(b), respectively. The directions of dislocation line u , u_1 , u_2 and u_3 calculated by the least-square method from 17 photographs are indicated by closed circles.

方向からの観察を相補的に行うことにより研磨最表面を全体的に把握できる。

図 10 には Cr_2O_3 砥粒で研磨した試料の研磨方向からの観察結果を示した。大半は結晶粒 A のように非常に高密度の転位 ($>10^{14} \text{ m}^{-2}$) が導入されていた。ところがまれに結晶粒 B のようにほとんど転位が存在しない粒がすぐそばに隣接し、必ずしもこの塑性変形は均一に起こっていない。

また、1 個の結晶の中でも必ずしも転位の分布は均一ではない場合も観察され、特に粒界近傍で局所的に転位密度が高い傾向を示した。図 11 にはほとんど転位が導入されていない結晶粒の暗視野像を示すが、上側の粒界から転位が生成・伝播し、結晶粒界が転位源として働くことを示唆している。ただし、他の粒界近傍では転位が見られないことからすべての粒界が転位源として作用するわけではないようである。

これらの観察結果から AlN の研磨による転位生成には不均一性が伴うことが分かり、これは後述するように自由表面及び結晶粒界が転位源として働くことに関連する。

3.4 Al_2O_3 砥粒で研磨した試料の TEM 観察の結果

Al_2O_3 砥粒で研磨した試料についても断面観察及び研磨

Fig. 9. Bright-field and dark-field images of dislocations propagating to a deeper region. Note that the slip motion is suspended at a grain boundary and a damage is only limited in a grain which exposes to the surface.

方向からの観察を行った結果、 Cr_2O_3 砥粒で研磨した試料とほぼ同じ結果が得られた (図12)。

(1) 最表面から約 $0.5\ \mu\text{m}$ の領域には高密度の転位が導入され、転位の一部は更に深くまで及ぶ (図12(a))。

(2) 大半の結晶粒には高密度の転位が導入されるが (図12(b)中の結晶 A)、まれに転位をほとんど含まない結晶も存在する (結晶 B)。

(3) 1個の結晶粒の中でも転位の分布が均一でない場合があり、粒界部に転位が集中する傾向が見られる (図12(c))。

Al_2O_3 は Cr_2O_3 と比較して更に硬質の砥粒である。ところが両者で研磨した試料において表面損傷の程度に差異が見いだされなかったことは、 AlN 自身が非常に軟質材料であるのでそのいずれの研磨においても機械的除去作用が支配的であったためと考えられる。

4. 考 察

ウイスカーなどの欠陥を含まない結晶中に転位を発生させるためには理想強度に匹敵する応力を加える必要があり、実際の結晶性材料の変形にはすでに存在する転位がその増殖に関与していると考えられてきた (Frank-Read source, 以下、F-R 源と略す)。ところが本観察から AlN の湿式研磨による塑性挙動は以下の二つの格子欠陥

Fig. 10. A plane-view of Cr_2O_3 wet-polished surface. Most of grains are heavily dislocated as grain A, while it is not in grain B. It suggests that a deformation caused by the polishing is not perfectly homogeneous.

Fig. 11. Dark-field image of Cr_2O_3 wet-polished surface from a plane-view direction. Note that a high density of dislocations are found near a grain boundary.

により影響を受けることが示唆される。第1は自由表面である。自由表面においては F-R 源を活動させる応力がバルク内の $1/2$ であるため²⁰⁾、転位の生成・増殖が優先的におこる (表面転位源^{21)~24)}。第2は結晶粒界であり、自由表面と同様の効果が考えられる。

転位の基本的性質として転位線は結晶内部に端を持つことができないため、ループとして閉じるか結晶表面 (自由表面、結晶粒界) に両端が抜け出なければならない²⁵⁾。このため研磨中に応力が加わった場合も突然に結晶中に転位は発生し得ず、まず自由表面、結晶粒界から半ループが導入されることが考えられる。次に、この転位は底面及び円筒面をすべり面とすることができるとため、F-R 源として作用する。つまり両方の格子面での交差すべりを繰り返すことによりその数を増す。このため最終的には、最初に転位が導入された部分の近傍では転位が加速的に増殖し、転位分布に不均一性が生じることが考えられる。

現在、 AlN は大型の単結晶を作製する技術が確立され

Fig. 12. TEM micrographs of Al_2O_3 wet-polished surface.

(a) Cross-sectional observation showed that no significant difference is essentially found in comparison with that of Cr_2O_3 wet-polished sample (Fig. 5) although the dislocation layer is slightly thicker.

(b) A plane-view observation showed that most of grains are heavily dislocated as shown in grain A but a few grains are almost dislocation-free (grain B).

(c) The distribution of dislocation in a grain is occasionally inhomogeneous, suggesting that a grain boundary acts as a dislocation source.

ていないため、その塑性(転位論)の研究は Delavignette ら¹⁶⁾ 以来ほとんど進展していないといってよい。このため転位の増殖開始応力及び方位による異方性などの基礎的データは不明であるが、AIN の転位の生成による研磨損傷を避けるためには研磨時に個々の結晶粒に加わる応力が増殖開始応力以下に設定しなければならないことが指摘される。つまり、完全結晶において理想強度に匹敵する応力に達するまで結晶粒内には転位が発生することはないが、自由表面もしくは結晶粒界が転位源として働くことから、一度ここから転位が導入されると F-R 源として作用し、転位の増殖、伝播が加速度的に起こると考えられる。

5. 結 論

Al_2O_3 又は Cr_2O_3 砥粒を用いた AIN 多結晶体の湿式研磨においては表面粗さが $100 \text{ nm } R_{\text{max}}$ 程度の平滑面を高効率 ($\sim 10 \mu\text{m}/\text{ks}$) で得ることができる。ところがこれらの砥粒による除去は機械的作用が支配的であるため、研磨表面近傍に転位の生成を伴う。超高圧電子顕微鏡を用いた断面観察及び研磨方向からの観察から以下の結果が得られた。

(1) Al_2O_3 及び Cr_2O_3 のいずれの砥粒においても表面近傍に高密度の転位で構成される加工変質層が形成される。この厚みは $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ で、砥粒の種類に依存しなかった。

(2) この転位は自由表面及び結晶粒界に起源を持つ。一度、転位が導入されると Frank-Read 源として作用し、

底面と円筒面の交互すべりを繰り返すことにより急激に密度を増す。このため転位分布に不均一性が生じる。

(3) 一部の転位はすべり運動により更に深い領域まで伝播する。ところが結晶粒界が障害として働き、損傷を受ける粒は最表面に露出した 1 個に限られる。

この転位層の存在により表面近傍での熱伝導率が著しく低下していることが予想され、現在、酸、アルカリ、温水中での化学的除去作用を加味した無歪研磨法を検討している。

謝 辞 タイホー工業(株)・河田研治博士には AIN 試料及び研磨板を提供して頂いた。東京大学生産技術研究所・石田洋一教授には転位と粒界の関連について、東京大学物性研究所・竹内伸教授には wurtzite 結晶における転位論について有意義な示唆を頂いた。また、本研究は科学技術庁振興調整費及び文部省科学研究費の補助によることを付記する。

文 献

- 1) 池田正義, 材料科学, 27, 159-71 (1990).
- 2) 篠崎和夫, 安斎和雄, 岩瀬暢男, 柘植章彦, 日本金属学会会報, 25, 253-59 (1986).
- 3) 篠崎和夫, 水谷惟恭, 澤田 豊, セラミックス, 25, 1055-59 (1990).
- 4) G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 321-35 (1973).
- 5) G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl and J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, 48, 641-47 (1987).
- 6) 酒井利和, 栗山正明, 犬飼 隆, 木島 剛, 窯協, 86, 174-79 (1978).
- 7) 倉本信行, 谷口人文, 沼田良彦, 麻生 巧, 窯協, 93, 517-22 (1985).
- 8) M. F. Denanot and J. Rabier, *J. Mater. Sci.*, 24, 1594-98 (1989).

- 9) S. Hagege, 田中俊一郎, 石田洋一, 日本金属学会誌, **52**, 1192-98 (1988).
- 10) S. Hagege, Y. Ishida and S. Tanaka, *J. Phys. Colloq.*, **49C-5**, 189-94 (1988).
- 11) 岡本正英, 荒川英夫, 大橋正文, 荻原 覚, セラミックス論文誌, **97**, 1478-85 (1989).
- 12) 須賀唯知, 鈴木重信, 宮沢薫一, 精密工学会誌, **55**, 2247-53 (1990).
- 13) 岡野 清, 高橋 裕, 須賀唯知, 鈴木重信, 河田研治, 精密工学会春季大会学術講演会論文集 (1991) pp. 519-20.
- 14) 日本電子顕微鏡学会関東支部学術講演予稿集 (一断面観察を中心として) (1987) pp. 15-24.
- 15) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals", Butterworths (1965) pp. 311-15.
- 16) P. Delavignette, H. B. Kirkpatrick and S. Amelinckx, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1098-1100 (1961).
- 17) Y. Ishida and M. H. Brown, *Acta Met.*, **15**, 857-60 (1967).
- 18) Y. Ishida, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **11**, 107-12 (1970).
- 19) 鈴木秀次, "転位論—その金属学への応用", 日本金属学会編, 丸善 (1977) pp. 122-24.
- 20) 丸川健三郎, "転位論—その金属学への応用", 日本金属学会編, 丸善 (1977) p. 64.
- 21) J. J. Gilman and W. G. Johnston, "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals", Ed. by J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson and T. Vreeland, Jr., Wiley (1957) pp. 116-63.
- 22) T. Suzuki, "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals", Ed. by J. C. Fisher, W. G. Johnston, R. Thomson and T. Vreeland, Jr., Wiley (1957) pp. 215-31.
- 23) T. Tabata, H. Fujita and H. Kusuhashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 1320-26 (1978).
- 24) 北島貞吉, 篠原和敏, 日本金属学会会報, **25**, 980-87 (1986).
- 25) 鈴木秀次, "転位論入門", アグネ (1980) p. 27.