

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5607846号  
(P5607846)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C09K 3/14 (2006.01)</b>	C09K 3/14 550F
<b>B24B 37/00 (2012.01)</b>	B24B 37/00 H
<b>H01L 21/304 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622B
<b>C09G 1/02 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622D
<b>C01B 31/06 (2006.01)</b>	H01L 21/304 622W
請求項の数 22 外国語出願 (全 40 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-35331 (P2014-35331)	(73) 特許権者	504462548
(22) 出願日	平成26年2月26日(2014.2.26)		ダイヤモンド イノベーションズ インコーポレーテッド
(62) 分割の表示	特願2011-527933 (P2011-527933) の分割		アメリカ合衆国オハイオ州 43085
原出願日	平成21年9月16日(2009.9.16)		ワージントン ハントリー ロード 6325
(65) 公開番号	特開2014-159568 (P2014-159568A)	(74) 代理人	100099759
(43) 公開日	平成26年9月4日(2014.9.4)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成26年3月5日(2014.3.5)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	61/097,438		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成20年9月16日(2008.9.16)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	61/187,789	(74) 代理人	100128495
(32) 優先日	平成21年6月17日(2009.6.17)		弁理士 出野 知
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 特有の形態を有する砥粒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 複数の単結晶ダイヤモンド粒子、  
b) 水ベースのビヒクル、グリコールベースのビヒクル、オイルベースのビヒクル、炭化水素ベースのビヒクル、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、ビヒクル、および

c) 1つ以上の任意の添加剤、を含んでなり、  
ここで、前記粒子の平均表面粗さが0より大きく約0.95未満である、スラリー。

【請求項2】

前記粒子は、約0.70未満の平均真球度を有する、請求項1に記載のスラリー。

【請求項3】

前記粒子の平均真球度は、約0.25 と約0.6の間である、請求項2に記載のスラリー。

【請求項4】

前記ダイヤモンド粒子は、約0.01から約60質量%の濃度である、請求項1に記載のスラリー。

【請求項5】

前記ダイヤモンド粒子は約0.1から約100マイクロメートルの大きさを有する、請求項1に記載のスラリー。

【請求項6】

前記添加剤は、分散剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、湿潤剤、粘度調整剤、二次研磨

剤、および色調整剤からなる群から選択される、請求項1に記載のスラリー。

【請求項7】

被加工物の総材料除去は、同じサイズの、表面改質されていない、平均表面粗さが0.95以上である単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%増加している、請求項1に記載のスラリー。

【請求項8】

該被加工物は、シリコン、サファイア、炭化ケイ素、ガラス、石英、窒化ガリウム、化合物半導体、金属、セラミック、炭化物、サーメット、ポリマー、超研磨複合材料、焼結多結晶複合材料、石および宝石からなる群から選択されている、請求項7に記載のスラリー。

10

【請求項9】

被加工物の総材料除去は、同じサイズの、表面改質されていない、平均表面粗さが0.95以上である単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約50%増加している、請求項1に記載のスラリー。

【請求項10】

平均ウェーハ表面粗さは、同じサイズの、表面改質されていない、平均表面粗さが0.95以上である単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%低減される、請求項1に記載のスラリー。

【請求項11】

被加工物の総材料除去は、同じサイズの、表面改質されていない、平均表面粗さが0.95以上である単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%増加しており、且つ、平均ウェーハ表面粗さは、同じサイズの、表面改質されていない、平均表面粗さが0.95以上である単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%低減される、請求項1に記載のスラリー。

20

【請求項12】

a) 複数の単結晶ダイヤモンド粒子を提供する工程、  
 b) 水ベースのピヒクル、グリコールベースのピヒクル、オイルベースのピヒクル、炭化水素ベースのピヒクル、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、ピヒクルを提供する工程、  
 c) 1つ以上の任意の添加剤を提供する工程、および  
 d) 前記粒子、前記ピヒクル、および前記任意の添加剤を組み合わせ、スラリーを形成する工程を含んでなり、  
 ここで、前記粒子の平均表面粗さが0より大きく約0.95未満である、スラリーの製造方法。

30

【請求項13】

前記改質された粒子は、該粒子の元の質量の約10%より大きい平均減量を有する、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記粒子の平均真球度は、約0.70未満である、請求項12に記載の方法。

40

【請求項15】

前記粒子の平均真球度は、約0.25と約0.6の間である、請求項12に記載の方法。

【請求項16】

前記粒子の平均表面積は、同じ粒度分布を有する、表面改質されていない、平均表面粗さが0.95以上である単結晶ダイヤモンド粒子よりも、約20%大きい、請求項12に記載の方法。

【請求項17】

該粒子の平均的大きさは約0.1から約1000マイクロメートルの間である、請求項12に記載の方法。

【請求項18】

50

a) 複数の単結晶ダイヤモンド粒子、  
 b) 水ベースのビヒクル、グリコールベースのビヒクル、オイルベースのビヒクル、炭化水素ベースのビヒクル、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、ビヒクル、および  
 c) 1つ以上の任意の添加剤、を含んでなり、  
 ここで、前記粒子の平均表面粗さが0より大きく約0.70未満である、スラリー。

【請求項19】

前記粒子の平均真球度は約0.25から約0.6の間である、請求項18に記載のスラリー。

【請求項20】

前記ダイヤモンド粒子は、約0.01から約60質量%の濃度である、請求項18に記載のスラリー。 10

【請求項21】

前記ダイヤモンド粒子は約0.1から約100マイクロメートルの大きさを有する、請求項18に記載のスラリー。

【請求項22】

a) 複数の単結晶ダイヤモンド粒子、  
 b) 水ベースのビヒクル、グリコールベースのビヒクル、オイルベースのビヒクル、炭化水素ベースのビヒクル、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、ビヒクル、および  
 c) 分散剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、湿潤剤、粘度調整剤、二次研磨剤、および色調整剤からなる群から選択される1つ以上の任意の添加剤、を含んでなり、  
 ここで、前記粒子の平均表面粗さが0より大きく約0.95未満である、スラリー。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本願は、2008年9月16日付け米国仮特許出願番号61/097,422、2008年9月16日付け米国仮特許出願番号61/097,438、および2009年6月17日付け米国仮特許出願番号61/187,789に関連し、その利益を請求する。

【0002】

本発明は、独特な形態を有する砥粒に関するものである。より具体的には、本発明は、産業用アプリケーションでのパフォーマンスを向上させるため、ダイヤモンド粒子の表面粗化に関するものである。

【図面の簡単な説明】

【0003】

【図1】図1Aから1Fは、従来の単結晶ダイヤモンド、ニッケルコーティングプロセスを使用した改質ダイヤモンド、および鉄粉のプロセスを使用した改質ダイヤモンドの走査型電子顕微鏡(SEM)の画像である。

【0004】

【図2】図2は、改質前後の4-8 $\mu$ mのダイヤモンド粒子、例えば粉末、の物理的な特性およびパフォーマンスを見示す表1である。 40

【0005】

【図3】図3は、従来のダイヤモンド粉末、ニッケルコーティングプロセスを使用して改質されたダイヤモンドパウダー、および鉄粉のプロセスを使用して改質されたダイヤモンドパウダーの表面粗さの分布を示すグラフである。

【0006】

【図4】図4は、従来のダイヤモンド粉末、ニッケルコーティングプロセスを使用して改質されたダイヤモンドパウダー、および鉄粉のプロセスを使用して改質されたダイヤモンドパウダーの真球度の分布を示すグラフである。

【0007】

【図5】図5は、ニッケルコーティングプロセスを使用して改質されたダイヤモンドパウダーを含む様々なダイヤモンド粉末から作られたスラリーを使用して、ラッピングプロセスから得られたサファイアウエハの表面仕上げおよび材料除去率を示すグラフである。

【0008】

【図6】図6Aと6Bは、従来のダイヤモンド粒子（6A）と改質されたダイヤモンド粒子（6B）の比較図である。

【0009】

【図7】図7は、従来のダイヤモンド粒子のSEM像である。

【0010】

【図8】図8は、ニッケルコーティングプロセスを使用して改質されたダイヤモンド粒子のSEM像である。

10

【0011】

【図9】図9A-9Dは、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0012】

【図10】図10A-10Dは、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0013】

【図11】図11A-11Dは、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

20

【0014】

【図12】図12は、従来の単結晶ダイヤモンド粒子の（SEM）の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0015】

【図13】図13は、一実施態様のダイヤモンド粒子の特性とパフォーマンスを記述した表2である。

【0016】

【図14】図14は、一実施態様のダイヤモンド粒子の特性とパフォーマンスを示すグラフである。

【0017】

30

【図15】図15は、一実施態様のダイヤモンド粒子の特性を示すグラフである。

【0018】

【図16】図16は、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0019】

【図17】図17は、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0020】

【図18】図18は、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

40

【0021】

【図19】図19は、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0022】

【図20】図20は、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0023】

【図21】図21は、一実施態様のダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像である。

【0024】

50

【図22】図22は、一実施態様の単結晶ダイヤモンド粒子、従来の多結晶ダイヤモンド粒子、および従来の単結晶ダイヤモンド粒子のラッピングパフォーマンスを比較したグラフである。

【0025】

【図23】図23は、実験条件を含む表3を示す。

【0026】

【図24】図24は、"定義"を補完する説明図である。

【0027】

【図25】図25は、"定義"を補完する説明図である。

【0028】

【図26】図26は、"定義"を補完する説明図である。

【0029】

【図27A】図27Aは、一実施態様のダイヤモンド粒子のSEM画像である。

【図27B】図27Bは、一実施態様のダイヤモンド粒子のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明の方法システムおよび材料を説明する前に、この開示は、特定の метод論、システムおよび材料に限定されないことが、理解されるべきである、というのは、これらに変更されうるからである。また、説明で使用される用語は特定のバージョンまたは実施形態を説明するためのものであり、範囲を限定するものではないことが理解されるべきである。例えば、本明細書および添付の特許請求の範囲で使用される場合、文脈上で明確に特記する場合を除き、単数形は、"a"、"an"、および"the"は複数の参照が含まれる。また、本明細書で使用される場合、単語"含む"は"含むが限定はしない"ことを意味することを意図する。本明細書で使用されるすべての技術および科学用語は、それ以外に定義がされていなければ、当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を持っている。

【0031】

特に指示がない限り、明細書および請求項で使用されるサイズ、質量、反応条件などのような特性、成分の量を表す全ての数字は、すべての事例で、"約"という用語によって修飾されるものとして理解される。したがって、逆に指示がない限り、以下の明細書および添付されている請求項に記載される数値パラメータは、近似値であって、本発明によって得られる所望の特性に応じて変化する場合がある。請求の範囲に均等論の適用を制限しようとする意図ではないが、少なくとも、各数値パラメータは、少なくとも記載された有効桁数に照らして、通常の概算テクニックを適用することによって解釈されるべきである。

【0032】

ここで使用されるように、用語"約"は、それが使用されている数の数値のプラスマイナス10%を意味する。したがって、約50%、45%-55%の範囲内のことを意味する。

【0033】

#### 定義

発明の記載および請求にあたり、次の用語は、以下に記載する定義に基づいて使用される。

【0034】

ここで使用される、用語"研磨"とは、柔らかい素材を摩耗させるために使われる材料を意味する。

【0035】

ここで使用される、用語"材料の除去"は、所定の時間に除去される被加工物の質量であり、ミリグラム、グラム、などで報告される。

【0036】

ここで使用される、用語"材料除去率"は、時間あたりの除去される材料を意味し、1分あたりのミリグラム、1時間あたりのグラムとして報告される。

【0037】

10

20

30

40

50

ここで使用される用語"単結晶ダイヤモンド"は、高圧/高温合成のいずれかによって形成されているダイヤモンド、または自然に形成されたダイヤモンドを指す。単結晶ダイヤモンドの破壊は、原子切断面 (atomic cleavage plane) に沿って進行する。単結晶ダイヤモンド粒子は、この切断面で比較的容易に破断する。

【0038】

ここで使用される用語"粒子(単数)"または"粒子(複数)"は、別々の物体 (body) であることを指す。粒子は、結晶やグレインとも見なされる。

【0039】

本明細書中で使用される用語"ピット"は、窪みまたは割れ目を指し、二次元画像での窪みまたは割れ目、または対象物中の窪みまたは割れ目のいずれかを指す。

10

【0040】

ここで使用される用語"多結晶ダイヤモンド"は、爆発合成によって形成されたダイヤモンドを意味し、これは結晶粒構造になる。それぞれの多結晶ダイヤモンド粒子は、約100オングストローム未満のサイズの多数の微粒子から構成されている。多結晶ダイヤモンド粒子は、切断面を持っていない。

【0041】

この明細書において"スパイク"とは、粒子の中心から外向きの先鋭な突起、二次元画像の中心から外向きの先鋭な突起、または対象物から外向きの先鋭な突起を指す。

【0042】

ここで使用される、用語"超砥粒"は、優れた硬さと耐摩耗性を有する砥粒を指す。ダイヤモンドと立方晶ホウ素窒化物は、超砥粒の例であり、3500以上のヌーブ硬さの値を持つ。

20

【0043】

ここで使用される用語"減量"は、改質処理前と、改質処理を施した後の、ダイヤモンド粒子や砥粒の粒子群の質量の差を指す。

【0044】

ここで使用される用語"被加工品"とは、部品または対象物であって、そこからグラインディング、ポリッシング、ラッピングや他の物質の除去方法によって材料が除去される、部品または対象物を指す。

【0045】

ここで使用される用語"境界(perimeter)"は、閉じた平面図形の境界、または、二次元画像のすべての境界(border)の合計を指す。

30

【0046】

ここで使用される用語"凸状の境界"は、フェレット接点を結ぶ線を指し、ここでフェレットは二次元画像または対象物の各辺の境界に接する二つの平行な接線間の距離である。図24~26がこの概念を図説する。

【0047】

ここで使用される用語"表面粗さ"は、二次元画像の測定を指し、CLEMEXの画像解析装置、ClemexビジョンユーザーズガイドPE3.5(著作権)2001に記載されているように、オブジェクトのエッジや境界のスパイクやピットの範囲や程度を定量化する。表面粗さは、境界で割った凸状境界の比によって決定される。

40

$$i \text{ 表面粗さ} = \text{凸状境界} / \text{境界}$$

【0048】

ピットやスパイクの増加の程度するにつれて、表面粗さ係数が減少することに留意すること。

【0049】

ここで使用される用語"真球度"は、二次元画像またはオブジェクト(4 A)の閉じた領域を境界の二乗( $p^2$ )で割った推定値を指す。

$$i. \text{ 真球度} = 4 \text{ A} / p^2$$

【0050】

ここで使用される用語"表面積"とは、粒子の外表面を指す。複数の粒子すなわち、粉末を

50

使用する場合、比表面積という用語が使用され、粉末のグラム当たりの表面積として報告される。

【0051】

サファイアの表面を指す、用語"ウェーハの粗さ"は、ウェーハの表面上の形状である。この形状は、研磨研磨によるトラックマークや細かい傷を含み、これらの形状は、接触または非接触の粗を使用して測定される。

【0052】

ダイヤモンド粒子またはダイヤモンドパウダーという用語は、本命最初において同義語として使用され、上記の定義されている"粒子"と同じ意味を持つ。

【0053】

上記で定義された用語は、顕微鏡測定技術を用いた2次元粒子の形状の測定を指すが、その形状は三次元形状に拡張できることが理解されることに注意することが重要である。粒子のサイズと形状の自動画像解析は、1つの粒子の特性を測定する、信頼性の高い再現性のある方法として、当業者によって認識されている。CLEMEX画像解析装置を使用したか、同じようなデバイスは、データを再現することが可能である。

【0054】

一実施形態では、単結晶ダイヤモンド粒子を用いることができる。約100マイクロメートル未満の大きさの単結晶ダイヤモンド粒子が有用である。しかし、約100マイクロメートル以上のサイズのダイヤモンド粒子も同様に使用することができる。このダイヤモンド粒子のサイズは、約0.1から約1000マイクロメートルの範囲である。使用することができるダイヤモンド粒子の一例は、合成工業用ダイヤモンドは、ダイヤモンドイノベーション社(ワージントン、オハイオ州、米国)製の、SJK-5 4~8マイクロメートル、工業合成ダイヤモンド粒子である。

【0055】

別の実施形態では、天然ダイヤモンド粒子、焼結多結晶ダイヤモンド、またはショック合成多結晶ダイヤモンド粒子は、後述する改質処理を施してもよい。

【0056】

一実施形態では、他の研磨剤は、改質処理を施してもよい。研磨剤の例としては、鉬物などの材料を含み、それらはシェーピングまたは被加工品の仕上げのために使用される。天然および合成ダイヤモンドおよびホウ素、炭素および窒素化合物などの超砥粒材料を用いることができる。適当なダイヤモンド材料は、結晶または多結晶であってもよい。砥粒グレインの他の例としては、炭酸カルシウム、エメリー、ノバキュライト、軽石ダスト、紅(rouge)、砂、セラミックス、アルミナ、ガラス、シリカ、炭化珪素、ジルコニアアルミナを含むことができる。

【0057】

別の実施形態では、反応性コーティングは、研磨剤や砥粒を改質するために使用される。このような反応性コーティングは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、過酸化ナトリウム、ニクロム酸カリウムと硝酸カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を含むが、これらに限定されない。反応性コーティングはまた、アルカリ金属水酸化物の組み合わせを含めることができる。

【0058】

反応性コーティングとして利用することができる金属のさらに他の例では、周期表第VIII族に含まれるもの、それらの金属化合物およびそれらの組み合わせである。反応性コーティングとして使用される素材の他の例は、米国2947609で教示される触媒金属、およびアメリカ2947610で教示される触媒金属が含まれる。

【0059】

一実施形態では、金属コーティングは反応性コーティングとして使用され、研磨材はダイヤモンドである。金属コーティングに対するダイヤモンド粒子の質量比は約10質量%から約90質量%Niまたは約10質量%から約60質量%ニッケルである。しかし、これらの比率は、技術的な有効性の問題ではなく、経済効率の問題であることに留意する必要がある。一

10

20

30

40

50

実施形態では、金属コーティングは、少なくとも部分的にダイヤモンド粒子をカバーする。あるいは、金属コーティングが均一にそれぞれのダイヤモンド粒子を囲んでもよい。それは金属が化学的にダイヤモンドに結合されている必要はない。ニッケルおよび/またはニッケル合金は、ダイヤモンドコーティングとして使用することができる。ダイヤモンドにニッケルを適用するメソッドは、無電解メッキプロセスを伴うが、電解めっき、物理蒸着または化学蒸着などの方法を、ニッケルの層でダイヤモンド粒子をコーティングするために使用することができる。

#### 【0060】

一実施形態では、ダイヤモンド粒子は約10から約60質量%のニッケルリン皮膜でコーティングされている。このコーティングプロセスは、最初にコロイド、パラジウムの溶液にコーティングされていないダイヤモンド粒子を晒す。微細なパラジウム粒子がダイヤモンドの表面に均一に吸着し、その表面をニッケルの無電解メッキのため自己触媒にする。プロセスの次の段階では、活性化されたダイヤモンドが、リットルあたり約10グラムの溶解ニッケルを含むスルファミン酸ニッケル溶液中に配置される。活性化されたダイヤモンドとニッケル懸濁液が混合されている間、ナトリウム次リン酸が懸濁液に追加され、およびコーティング浴の温度が約80度に維持される。次リン酸溶液を追加するとき、溶液中の溶解したニッケルのすべてが、活性化ダイヤモンド表面に自己触媒的に堆積する。

#### 【0061】

ダイヤモンドにどのくらいのニッケルが堆積するかに応じて、使用済みニッケル/次リン酸溶液を新鮮な溶液で置換すること、およびそのプロセスを繰り返すことによって、より多くのニッケルが追加されることがある。粒子を均一にコーティング場合は、それぞれのダイヤモンド粒子の上に十分に均一なニッケル被覆を得るために、いくつかのサイクルが必要な場合がある。サイクル数を監視し、温度、pH、混合エネルギーのようなコーティングのバスパラメータを制御することにより、ダイヤモンドにニッケル含有量は非常に再現可能である。コーティングされたダイヤモンドは、コーティング中のダイヤモンド粒子とニッケルメッキの相互作用の結果として、あるレベルの凝集を有することは珍しいことではない。凝集体を含む個々の粒子がいくらかの量のニッケルコーティングを含む限り、その凝集体の存在は、プロセスの品質には影響せず、凝集体を除去する試みも必要でない。

#### 【0062】

ダイヤモンド粒子がコーティングされた後、被覆粒子は炉内に配置され、水素雰囲気、真空雰囲気、または不活性ガス雰囲気中で、約650から約1000に加熱される。約700から約950または約800から約900の温度を使用することができる。コーティングされたダイヤモンドは、約5分から約5時間までの時間加熱してもよい。約三十分から約2時間、または約一時間から約2時間の範囲の時間を用いることができる。

#### 【0063】

加熱サイクルが完了し、粒子が冷却された後、改質されたダイヤモンド粒子は、そのニッケル被覆ダイヤモンドを一般的な酸に溶解することにより回収される。使用することができる酸は、塩酸、フッ化水素酸、硝酸、その特定の組み合わせが含まれている。酸、またはそれらの組み合わせは、酸対被覆ダイヤモンドの比が100:1から1000:1の容積比で追加される。混合物は、約6~約8時間、約100から120の間で加熱される。次に溶液を冷却し、解放されたダイヤモンドが沈殿し、溶液はデカントされる。実質的にすべての金属コーティングが消化されるまで、酸洗浄および加熱の手順が繰り返される。

#### 【0064】

続いて、任意の変換グラファイト(ニッケルとの反応中にダイヤモンドからグラファイトに変換された炭素)が、当技術分野で知られている任意の溶解処理方法を介してダイヤモンド粒子から除去される。一般的な溶解処理の例としては、 $\text{HNO}_3$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ の混合物を含む酸性溶液中で約150から約180の間に徐々に加熱することによる、黒鉛炭素の酸化が含まれる。

#### 【0065】

選択された炉の条件に応じて、金属とダイヤモンドの間に多かれ少なかれ反応は、発生す

10

20

30

40

50



ることがある。金属がダイヤモンドにエッチングするほど、より多くのグラファイトが形成され、その結果、より多くの質量がダイヤモンドの分失われる。完全に黒鉛を解除するには、より多くの酸が使用されてもよく、または追加の溶解処理が必要な場合がある。その後、ダイヤモンド粒子が例えば水中で洗浄され、酸および残渣が除去される。続いて、ダイヤモンド粒子は、オープン乾燥、空気乾燥、マイクロ波乾燥、または当該技術分野で知られている他の乾燥方法で、乾燥される。

**【 0 0 6 6 】**

一実施形態では、単結晶ダイヤモンドは、図1Cと1Dに示すように、非常に粗く、不規則な表面を有する。図1Dは、ダイヤモンド粒子の集団を示し、図1Cは、図1Dの粒子の拡大を示す。粒子は、上記の方法を使用して改質されている。粗い外観に加え、改質されたダイヤモンド粒子は、図1Aおよび1Bに示される従来の単結晶ダイヤモンドと比較して、特有の特性を有する。図1Bは、単結晶ダイヤモンド粒子の集団を示し、図1Aは、図1Bの粒子の拡大を示す。粉碎によって製造された従来の単結晶ダイヤモンドは、改質処理を施していない。

10

**【 0 0 6 7 】**

図1Dに示すように、改質されたダイヤモンド粒子は、図1Aに示される、従来の単結晶ダイヤモンドよりもかなり多くのスパイクやピットを含む。スパイクは研磨剤を含まないスラリー用途で使用される場合、切れ刃として機能する。本願のダイヤモンド粒子が研磨剤を含まないラッピング研磨用途で液体スラリーまたは懸濁液内で使用される場合、該ダイヤモンド粒子の性能が大幅に改善することが発見されている。改質されたダイヤモンド粒子は、固定結合系で使用されている場合、ピットやスパイクは、結合系内の粒子の固定を強化する。

20

**【 0 0 6 8 】**

一実施形態では、金属粒子がダイヤモンド粒子を改質するために使用される。ダイヤモンド粒子の金属粒子に対する質量比が1:5~5:1である。しかし、これらの比率は、技術的な問題ではなく、経済効率の有効性の問題であることに留意する必要がある。金属粒子の大きさは、通常、ダイヤモンド粒子のサイズよりも小さい。一実施形態では、鉄粒子を用いることができる。一実施形態のプロセスで使用することができる鉄粒子の例としては、グレードH Qの1 $\mu$ mのカルボニル鉄粉（BASF社、Ludwigshafen、ドイツ）が含まれる。

30

**【 0 0 6 9 】**

プロセスを実施する際に使用される粉末として、鉄粉が記載されているが、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、およびそれらの金属化合物およびそれらの組み合わせのような他の金属を用いることができる。

**【 0 0 7 0 】**

改質されたダイヤモンド粒子を作る別の態様において、均一な混合物を実現する任意の適切な混合方法を使用して、約10から約80質量%のダイヤモンド粒子および約20から約90質量%の鉄粒子が混合される。一実施形態では、鉄、ダイヤモンド粒子の計量された分が瓶に入れられ、密封され、混合装置、たとえばTurbula（登録商標）のシェーカーミキサー（グレンミルズ社、クリフトン、ニュージャージー州、米国）に、少なくとも一時間か、あるいは、約30分から約1時間のあいだ、挿入される。バインダーは必要に応じ混合する前に混合物に添加することができる。バインダーは、粒子表面に潤滑性を提供し、金属粉末とダイヤモンドの間のより親密な接触、およびより密なパッキングを可能にする。バインダーもグリーン体として一緒に圧縮本体を保持するのに役立つ。

40

**【 0 0 7 1 】**

次いで、この混合物は、ダイヤモンド粒子および鉄粒子の親密な混合物を作成するために圧縮される。ダイヤモンド粒子および鉄粒子が、親密な混合物を形成し、これらの粒子がお互いに非常に密着するように、ダイヤモンド粒子および鉄粒子を圧縮するために、あらゆるメソッドが使用することができる。混合物を圧縮するための一つの方法は、固定プレスにセットされたダイに混合物を配置することである。適切なプレスの例はカーバー社（ワバッシュ、IN）に製作のカーバー（登録商標）ペレットプレスである。ダイプレスでは

50

、ペレットを形成するために、混合物は約5～約50,000 psiの間、約10,000～約40,000 psiまでまたは約15,000～約30,000 psiまでの間の圧力を受ける。の混合物をペレット化することが教示されているが、ダイヤモンドと鉄粉の混合物粒子がペレット状に形成されている必要はなく、互いに密接な接触を形成するように圧縮されていればよい。変形ツールを伴うモノスタティックプレスまたは静水圧プレスも密接な接触を達成するために使用することができる。

【0072】

また、混合物はまた、それを厚さ数ミリメートルから数インチの薄いシート、すなわち高圧圧縮ロールや成型ロールにプレスすることによって、圧縮してもよい。次に、形成されたシートは後述するさらなる処理のために小さなセクションにカットされてもよい。鉄、  
10  
ダイヤモンド粒子との混合物を圧縮する別の方法は、圧力下で、混合し、混合物を押し出すことを含む。タンブリング装置でのダイヤモンドと鉄粉の混合物のタンブリング、またはペレタイザーを介した混合物のペレット化も、混合物を圧縮するために使用することができる代替メソッドである。これらの方法によって形成されるペレット、レンガ、ブリケットやケーキは、その後さらに後述する処理がされてもよい。

【0073】

鉄とダイヤモンド粒子との混合物を圧縮する追加的な方法は、射出成形、押出成形、混合物をコンテナまたはテープキャストにプレスすることを含む。また、個々のダイヤモンド粒子は、鉄およびダイヤモンド粒子が互いに密着している限り、イオン注入法、スパッタリング法、噴霧乾燥、電解コーティング、電解コーティングまたは任意の他の適切な方法によって、金属粒子でコーティングしてもよい。  
20

【0074】

ダイヤモンドと鉄粉の混合物を圧縮した後、ペレット、凝集物またはその他の凝縮された形態であってもよい、圧縮された混合物は、炉内に配置され、水素雰囲気、真空雰囲気、または不活性ガス雰囲気中で、約650 から約1000 に加熱される。約700 から約900または約750 から約850 の温度を使用することができる。圧縮された混合物は約5分から約5時間までの時間加熱してもよい。約三十分から約2時間、約一時間から約2時間の範囲の時間でもよい。

【0075】

加熱サイクルが完了して圧縮された混合物は冷却された後、改質されたダイヤモンド粒子は、一般的な酸に鉄粒子を溶解することにより回収される。使用することができる酸は、塩酸、フッ化水素酸、硝酸およびこれらの組み合わせが含まれる。酸、またはそれらの組み合わせ、酸：圧縮された混合物（すなわち、ペレット）比が100:1から1000:1（体積比）まで追加される。次に、混合物は、約6～約8時間、約100 から約150 の間に加熱される。次に、溶液が冷却されて、解放ダイヤモンドが沈殿し、溶液はデカントされる。酸洗浄、加熱の手順は実質的にすべての鉄が消化されるまで繰り返される。  
30

【0076】

続いて、任意の変換グラファイト（鉄との反応中にダイヤモンドからグラファイトに変換された炭素）が、当技術分野で知られている任意の溶解処理方法を介して粒子から除去される。一般的な溶解処理の例としては、 $\text{HNO}_3$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ の混合物を含む酸性溶液中で約150  
40  
から約180 の間に徐々に加熱することによる、黒鉛炭素の酸化が含まれる。

【0077】

選択された炉の条件に応じて、金属とダイヤモンドの間に多かれ少なかれ反応は、発生することがある。金属がダイヤモンドにエッチングするほど、より多くのグラファイトが形成され、その結果、より多くの質量がダイヤモンドの分失われる。完全に黒鉛を解除するには、より多くの酸が使用されてもよく、または追加の溶解処理が必要な場合がある。その後、ダイヤモンド粒子が例えば水中で洗浄され、酸および残渣が除去される。続いて、ダイヤモンド粒子は、炉乾燥、空気乾燥、マイクロ波乾燥、または当該技術分野で知られている他の乾燥方法で、乾燥される。

【0078】

10

20

30

40

50

一実施形態では、単結晶ダイヤモンドは、図9A-9D、図10A-10D、および図11A-11Dに示すように、非常に粗く、不規則な表面を有する。粗い外観に加え、ダイヤモンド粒子は、図12に示される従来の単結晶ダイヤモンドと比較して、特有の特性を有する。図12に示されるように、粉碎によって製造された従来の単結晶ダイヤモンドは、改質処理を施していない。

#### 【0079】

図3を参照すると、表2は、単結晶ダイヤモンド粒子(9 $\mu$ m)のサンプルのサイズ、減量、表面積、材料除去、粗さと真球度を含むデータが含まれている。また、同様の粒子サイズの従来の単結晶ダイヤモンド粒子と従来の多結晶ダイヤモンド粒子の両方の比較データが表示される。このデータは、後述する、図14および15のグラフを作成するために使用された。

10

#### 【0080】

図9A-9D、図10A-10D、および図11A-11Dに示すように、該ダイヤモンド粒子は、図12に示されるような従来の単結晶ダイヤモンドと比較して外観が非常に異なっている。図9A-9Dはラン#4のダイヤモンド粒子のSEM像を示し、図10A-10Dはラン#5のダイヤモンド粒子のSEM像を示し、図11A-11Dはラン#9のダイヤモンド粒子のSEM像を示す。図13(表2)は、追加サンプルのダイヤモンド粒子の対応するプロパティと特性を示す。

#### 【0081】

図9A-9D、図10A-10Dおよび図11A-11Dに示すように、ダイヤモンド粒子は、スパイクやピットを含む。スパイクは研磨剤を含まないスラリー用途で使用される場合、切れ刃として機能する。改質されたダイヤモンド粒子が研磨剤を含まないラッピング研磨用途で液体スラリーまたは懸濁液内で使用される場合、該ダイヤモンド粒子の性能が大幅に改善することが発見されている。改質されたダイヤモンド粒子は、固定結合系で使用されている場合、ピットやスパイクは、結合系内の粒子の固定を強化する。

20

#### 【0082】

改質されたダイヤモンド粒子は、表面粗さ、真球度と材料除去のユニークな特性を示す。図14は、改質ダイヤモンド粒子の減量と比較して、これらの特性を示している。測定値が得られた方法などの詳細は、実施例IVに記載されている。図14に示すように、ダイヤモンド粒子の減量は0%から約70%の間である。

#### 【0083】

図14に示すように、ダイヤモンド粒子は、約0.95未満の表面粗さを示す。約0.50から約0.80の間、および約0.50から約0.70の間の表面粗さも、観察される。ダイヤモンド粒子の表面粗さは、金属粒子のサイズ、ダイヤモンドと接触する金属粒子の量、反応時間、および使用される温度の関数である。図14で見ることができるよう、表面粗さ係数が減少(粗さは増加)するにつれて、ラッピング研磨工程(実施例IVに記載)で材料除去する能力は、約0.92の表面粗さのときの約125 mgから、約0.62の表面粗さのときの約200 mgに増加し、約60%の増加であった。これは、表面改質でもたらされた切断ポイント数の増加に起因する可能性がある。

30

#### 【0084】

図14は、また、このダイヤモンド粒子が0.70未満の真球度の測定値も示すことを示している。約0.2~約0.5および約0.25から0.4の真球度の測定値も観測されている。真球度は表面粗さから独立した性質であるが、図14に示すように真球度とダイヤモンドの研磨性能の間に強い相関があることを観察することができる。図14では、約0.70の球形度での約125 mgから約0.25の球形度での約200mgへ材料除去が増加することが示される。また、図14で見ることができるよう、ダイヤモンド粉末の減量と、材料(サファイア)除去の増加によって示される研磨性能の間に強い相関関係がある。ダイヤモンドの減量が増加するにつれて、ダイヤモンドの材料を除去する能力はより積極的なものになる。

40

#### 【0085】

図15は、ダイヤモンドの減量(%)対表面積を示すグラフである。測定値は9 $\mu$ mのダイヤモンド粒子の集団から採取した。35%を超える減量を有する改質されたダイヤモンドの比

50

表面積は、同じ粒度分布を有する従来のダイヤモンド粒子に比べて、約20%高くなっている。粒子の比表面積は、改質処理プロセス中のダイヤモンド粒子と鉄粒子の反応の程度に直接比例していることを観察することができる。たとえば、ダイヤモンド粒子の比表面積の測定値は、約0.45から約0.90平方メートル/gの範囲である。

【0086】

図16から19は、鉄を伴う処理の程度を変えることを施した、様々なダイヤモンド粒子の例を表示する。図16は、60質量%の鉄で1時間、750 の温度で加熱し、その結果15%の減量が発生したダイヤモンド粒子を示す。図17は、80質量%の鉄で1時間、750 の温度で加熱し、その結果25%の減量が発生したダイヤモンド粒子を示す。図18は、60質量%の鉄で1時間、850 の温度で加熱し、その結果30%の減量が発生したダイヤモンド粒子を示す。図19は、80質量%の鉄で1時間、850 の温度で加熱し、その結果45%の減量が発生したダイヤモンド粒子を示す。図20は、60質量%の鉄で2時間、850 の温度で加熱し、その結果53%の減量が発生したダイヤモンド粒子を示す。図21は、80質量%の鉄で2時間、850 の温度で加熱し、その結果61%の減量が発生したダイヤモンド粒子を示す。

【0087】

改質されたダイヤモンド粒子は、1つ以上のピット及び/又はスパイクを含む。これらの形状を示すダイヤモンド粒子の一例が図19に示されている。約45%の減量を有するダイヤモンド粒子1は、ピット4,6を有し、スパイク2を形成している。スパイクやピットの深さの長さは改質処理パラメータに応じて異なる。粒子のピットの平均深さは粒子の最長の長さの約5%から約70%の範囲のサイズである。

【0088】

上述のように、改質された砥粒は、砥材を含まない用途、砥粒を固定した用途、ラッピング、グラインディング、カッティング、ポリッシング、ドリル、ダイシング、焼結研磨または研磨成形、およびワイヤーソー用のワイヤーを含む多くの用途で有用である可能性がある。一般に、粗面は、ツール内またはレジン結合系内でダイヤモンド粒子の保持に役立つことが期待される。

【0089】

ワイヤーソー用途については、砥粒は、電気めっき、金属焼結、またはポリマーもしくは樹脂結合、によりワイヤーに付着されてもよい。電気めっきされたワイヤーソーは、一般的に、ニッケル金属の層とともに共堆積された砥粒の単層を含む。いくつかのワイヤーは、ワイヤーに砥粒を添付する樹脂も使用する。改質されたダイヤモンド粒子を使用することは、金属や樹脂マトリックス中に砥粒のより良い保持を提供することに役立ち、したがってワイヤーソーの寿命を延長するだろう。改質された砥粒は、より自由な切削能力を伴う、より高い材料除去率を提供することもできる。

【0090】

通常ワイヤーソーで切断される材料は、シリコン、サファイア、SiC、金属、セラミックス、カーボン、石英、石、ガラス複合材料、花崗岩が含まれる。

【0091】

砥粒は、スラリーおよび他のキャリア液体にも有用である。典型的なスラリー溶液は、約0.1から約100マイクロメートルの範囲の大きさの改質されたダイヤモンド粒子を、水ベースのビヒクル、グリコールベースのビヒクル、オイルベースのビヒクル、炭化水素ベースのビヒクル、およびそれらの組み合わせのような、主要なビヒクル、および、界面活性剤、pH調整剤、色調整剤、粘度改質剤を含む任意の添加剤中で、約0.2質量約50%の濃度で、含むことができる。

【0092】

別の実施形態では、改質された砥粒と超研磨材は、改質後に必要に応じて、周期表のIVa、VA、VIA、IIIBおよびIVB族から選択される材料およびそれらの合金やそれらの組み合わせなどのコーティングで被覆してもよい。使用することができる非金属被膜は炭化ケイ素である。

【実施例】

## 【 0 0 9 3 】

## 例 1

4~8 $\mu\text{m}$ の単結晶ダイヤモンド粒子、例えば、6 $\mu\text{m}$ の公称平均サイズのダイヤモンド粉末を、ニッケル/リン被覆(90%Ni/10%P)で被覆した。ニッケル被覆ダイヤモンド粉末は30質量%のNiPおよび70質量%のダイヤモンドが含まれていた。それぞれのダイヤモンド粒子が均一にNiPコーティングで覆われていた。ニッケルコーティングされた粉末の25グラムのサンプルを二つ、炉内で加熱した。一方の25グラムのサンプルは1時間825 で加熱し、もう一方は2時間水素雰囲気中で900 で加熱した。加熱サイクルが完了し、被覆ダイヤモンド粉末は室温まで冷却された後、改質されたダイヤモンド粒子は、ニッケル被覆ダイヤモンドを硝酸2リットル中に溶解することによって回収された。次いで、この混合物を5時間120 に加熱した。次いで、この溶液を室温まで冷却され、解放されたダイヤモンドを沈殿させ、溶液はデカンテーションした。酸洗浄、加熱の手順が、実質的にすべてのニッケルが消化されるまで、時間を追加して繰り返した。

## 【 0 0 9 4 】

ニッケルをダイヤモンドから除去した後、続いて、変換グラファイト(ニッケルとの反応中にダイヤモンドからグラファイトに変換された炭素)を、7時間150 に加熱した2リットルの硫酸を使用して、粒子から除去した。次いで、この溶液を室温まで冷却し、ダイヤモンドを沈殿させ、溶液をデカントした。酸洗浄、加熱の手順が、実質的にすべてのグラファイトが消化されるまで、時間を追加して繰り返した。

## 【 0 0 9 5 】

この実験で回収した材料から、減量、表面粗さと真球度の測定が得られた。この分析には、本明細書に記載される微鉄粉のプロセスを使用して改質された4-8 $\mu\text{m}$ のSJK-5ダイヤモンドが含まれる。同様の呼び径の多結晶ダイヤモンドパウダーのデータも含まれている。

## 【 0 0 9 6 】

表面粗さと真球度は、日立モデルのS-2600N走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて2500X倍率で撮影された改質されたダイヤモンド粒子および基材の画像から得た。SEM画像は、TIFF画像ファイルとして保存され、次に同じ倍率(2500X)に校正されたClemexイメージアナライザビジョンPE3.5にアップロードした。この例で、この倍率では、校正は0.0446 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ の解像度になった。画像解析システムは、粒子ごとに粒子の粒子サイズと形状パラメータを測定した。各組の実験から少なくとも50粒子の集団の測定を、Clemexの画像解析装置によって自動的に行った。測定値を得るために画像解析装置で使用される数学の数式は、上記の"定義"のセクションで見つけることができ、またClemexビジョンユーザーズガイドのPE3.5著作権2001でも見つけることができる。5つのダイヤモンド粒子の粉末試料の表面特性を、図2(表1)に示す。

## 【 0 0 9 7 】

図1Cから分かるように、ニッケルコーティング法を用いて製造した改質されたダイヤモンドの表面の質感は、図1Aに示す出発物質の表面の質感とは大幅に異なる。800 超の温度で、ニッケルがダイヤモンドと反応し、この画像解析法を用いて粗さと真球度の因子によって記述することができる独特の風合いを生むことが、明らかである。この例で得られたデータに基づくと、ダイヤモンド35%減量に対して粗さの値が0.89から0.77に変化し、ダイヤモンド56%減量に対して粗さの値が0.89から0.78に変化した。変更処理後に、真球度の値は、サンプル35%の減量に対して0.64から0.46へ変化し、ダイヤモンド56%減量に対して0.64から0.47へ変化した。

## 【 0 0 9 8 】

図2(表1)で見られるとおり、900 での改質プロセスは、825 で行ったプロセスと比較して、より大きなダイヤモンドの減量、わずかに微細なサイズ、わずかに大きな比表面積をもたらしたが、これらの二つのサンプルの粗さおよび真球度には本質的な違いはなかった。製造されたダイヤモンド粒子の表面の質感を定性的に、多くの小さな"歯"すなわち切断点を持っているとして記述することができる。これらの形状は、粒子のプロファイルの境界を見るときに、もっとも明白であるが、それらはまた、各粒子の表面全体にわたっ

10

20

30

40

50

て存在している。切断点、すなわち歯の数の増加は、改質されたダイヤモンド粒子の向上されたパフォーマンスに関係すると考えられている。図6Bは、変更されたダイヤモンド粒子の切断点、すなわち歯、の2次元の図を示している。図6Aは、金属コーティングで改質されていない従来の単結晶ダイヤモンド粒子の2次元の図を示している。図7は、金属コーティングで改質されていない従来の単結晶ダイヤモンド粒子のSEM像である。図8は、改質されたダイヤモンド粒子の切断点、すなわち歯を示すSEM像である。

#### 【 0 0 9 9 】

区別の目的のために、改質された粒子の表面の質感は、上記の教示された鉄粉の改質プロセスを使用して製造された質感とは異なる。図1Eに示すように、鉄粉で改質された粒子は深いピットやスパイクを表示する。鉄粉改質されたダイヤモンドの平均粗さは0.68であり、平均真球度は0.34である。図3および4に示すように、これらの値はニッケルコーティングされた改質されたダイヤモンド粒子の測定値とは大幅に異なる。鉄粉によって改質された粒子は、ニッケル被覆改質されたダイヤモンドほど、境界の単位長さあたりの切断点を持っていないが、深いピットやポケットが結合系内の優れた保持を提供する点で有用な場合があることを、見ることも出来る。

#### 【 0 1 0 0 】

#### 例 2

MBG - 620 70/80メッシュ単結晶ダイヤモンド粒子はニッケル/リン被覆 (90%Ni/10%P) で被覆した。ニッケル被覆ダイヤモンド粉末は56質量%のNiPおよび44質量%のダイヤモンドが含まれていた。それぞれのダイヤモンド粒子が均一にNiPコーティングで覆われていた。ニッケルコーティングされた粉末5グラムのサンプルは、水素環境下で1時間半1000 で炉内で加熱した。加熱サイクルが完了し、被覆ダイヤモンド粉末は室温まで冷却された後、改質されたダイヤモンド粒子は500mlの硝酸にニッケル被覆ダイヤモンドを溶解することによって回収された。次いで、この混合物を5時間にわたって120 に加熱した。次いで、溶液は室温まで冷却され、解放されたダイヤモンドを沈殿させ、および溶液はデカンテーションした。酸洗浄、加熱の手順を、実質的にすべてのニッケル消化されるまで、時間を追加して繰り返した。

#### 【 0 1 0 1 】

ニッケルをダイヤモンドから除去した後、100ml硝酸と500ml硫酸を使用して、変換された黒鉛を粒子から除去して、7時間150 に加熱した。次いで、溶液は室温まで冷却され、ダイヤモンドが沈殿させ、溶液はデカントした。硫酸洗浄、加熱の手順を、実質的にすべてのグラファイトが消化されるまで、時間を追加しての繰り返した。

#### 【 0 1 0 2 】

この実験で、14%のダイヤモンドの減量が達成された。粒子のサンプルは、図27Aおよび27Bに示されている。

#### 【 0 1 0 3 】

#### 例 3

例1のダイヤモンド粉末をさらに、サファイア研磨用途で評価した。単結晶改質ダイヤモンド粒子 ("ニッケルコーティング改質ダイヤモンド") を使用して、エチレングリコール系スラリーが作られ、そして、同一ロットから、従来の単結晶ダイヤモンド粒子 ("改質されていないダイヤモンド") (これからニッケルコーティング改質ダイヤモンドが作られる) が作られた。従来の単結晶ダイヤモンドからだけでなく、例1で説明したような鉄粉改質ダイヤモンドからも、スラリーは作られた。ラッピングプレートは、複合銅/樹脂材料 (Lapmaster社) であった、そしてサファイアウエハは、c面、2インチ径、ラッピングしたまま表面テクスチャを有し、厚さ490 μmであった。ラッピングプロセスは、同じ処理条件で、同じ時間、それぞれのスラリーを用いて行った。それぞれのスラリーのダイヤモンドの濃度は500ミリリットルあたり10カラットであり、粘度は15~20センチポイズであった。各テストの前に、ラッピングプレートは、600グリットのダイヤモンドドレッシングホイールを使用して5分間ドレッシングをした。それぞれのサファイアウエハの圧力は3.2psi、ラッピングプレートの回転速度は60 rpm、およびスラリー供給速度は毎分あた

り2～3ミリリットルとした。各サイクルの後、ウェハの減量について測定した。

【0104】

図5は、500ミリリットルスラリー中の10カラットのダイヤモンドを伴う、スラリー中の従来の4～8マイクロメートルの単結晶ダイヤモンド粒子、500ミリリットルスラリー中の10カラットのダイヤモンドを伴う、スラリー中の従来の4～8マイクロメートルの多結晶ダイヤモンド粒子、およびスラリー500ミリリットルあたり10カラットのダイヤモンドを用い、35%減量および56%減量の改質した4～8マイクロメートルの単結晶ダイヤモンドを用いた二つのスラリーのラッピング性能を比較するグラフである。図5および図2(表1)で見られるように、従来の4～8 $\mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーの材料除去率は、サファイアウエハ単位あたり126 mg/hである。多結晶ダイヤモンド粒子で作られたスラリーを使用した場合、材料の除去率は168 mg/hrであった。改質されたダイヤモンド粒子を使用して作られたスラリーは、35%減量の粉末で279 mg/hrの材料除去率をもたらし、56%減量の粉末で304 mg/hrの材料除去率をもたらしした。

10

【0105】

図5に示す結果から分かるように、改質されたダイヤモンド粒子が非常に高い材料除去率を提供するが、サファイアウエハの表面の結果の粗さ(Ra)は、従来の単結晶ダイヤモンドや多結晶ダイヤモンドに比べて低くなっている。多結晶ダイヤモンドスラリーで研磨したウェハのウェハ粗さは45.9nm $\pm$ 3.5nmであり、単結晶ダイヤモンドで研磨したウェハのウェハ粗さは51.3nm $\pm$ 2.7nmであった。比較すると、35%減量ダイヤモンドを用いて研磨したサファイアウエハのウェハ粗さは32.8nm $\pm$ 1.8nmであり、56%減量ダイヤモンドスラリーを用いて研磨したサファイアウエハのウェハ粗さは33.7nm $\pm$ 2.7nmであり、この値はVeeco社のワイコモデルNT1100光表面測定機で測定した。

20

【0106】

図2(表1)で示されるように、単結晶改質されたダイヤモンド粒子の比表面積は、35%および56%減量のダイヤモンドそれぞれについて、1.29 m<sup>2</sup>/g、1.55 m<sup>2</sup>/gである。これは0.88m<sup>2</sup>/gの比表面積と比べて、47%および76%の増加である。これは非常に重要である、というのは2つのサンプルの粒径分布は同じだからである。表面積の増加は、改質された単結晶ダイヤモンド粒子の表面に追加的な領域が作成されるためである。

【0107】

例4

9 $\mu\text{m}$ の平均サイズを有する、6～12 $\mu\text{m}$ の単結晶ダイヤモンドの粉末を、3 $\mu\text{m}$ の平均サイズを有する鉄粉とを(30質量%のダイヤモンド粒子と70質量%の鉄粉の配合比率(バインダーはなし)で、混合した。カーバー社製プレスを用いて20,000psiの圧力で、混合物を2センチメートルx0.5センチメートルのペレットに圧縮した。ペレットを、水素雰囲気中で2時間700 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した。ダイヤモンド粒子は、酸分解プロセスを使用して回収された。このサンプルのダイヤモンド粒子の特性は、図13(表2)に示される。

30

【0108】

本発明の単結晶ダイヤモンド粒子("改質ダイヤモンド")を使用して、エチレングリコール系スラリーが作られ、そして、同一ロットから、従来の単結晶ダイヤモンド粒子("改質されていないダイヤモンド")(これから改質ダイヤモンドが作られる)が作られた。スラリーは、フラットラッピングサファイアウエハのために使用された。ラッピングプレートは複合銅プレートであり、サファイアウエハは直径2インチであった。ラッピングプロセスは、同じ処理条件で、同じ時間、それぞれのスラリーを用いて行った。スラリーダイヤモンド濃度は500ミリリットルあたり10カラットであり、粘度は15～20センチポイズであった。各テストの前に、ラッピングプレートは、600グリットのダイヤモンドドレッシングホイールを使用して5分間ドレッシングをした。それぞれのサファイアウエハの圧力は3.2psi、ラッピングプレートの回転速度は60 rpm、およびスラリー供給速度は毎分あたり2～3ミリリットルとした。各サイクルの後、ウェハの減量について測定した。

40

【0109】

図22は、500ミリリットルスラリー中の10カラットのダイヤモンドを伴う、スラリー中の

50

従来の6~12マイクロメートルの単結晶ダイヤモンド粒子、500ミリリットルスラリー中の10カラットのダイヤモンドを伴う、スラリー中の従来の8~12マイクロメートルの多結晶ダイヤモンド粒子、およびスラリー500ミリリットルあたり本発明の10カラットのダイヤモンドを用いた、およびスラリー500ミリリットルあたり本発明の20カラットのダイヤモンドを用いた、6~12マイクロメートルの単結晶ダイヤモンド粒子（改質6-12）のラッピング性能を比較するグラフである。

【0110】

従来の単結晶ダイヤモンド粒子（改質していないダイヤモンド）と比べて、本発明の単結晶ダイヤモンド粒子（改質したダイヤモンド）の比表面積の増加は、 $0.64 \text{ m}^2/\text{g}$  対  $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、すなわち28%増加することが見られた。これは非常に重要である、というのは2つのサンプルの粒径分布は同じだからである。表面積の増加は、本発明の単結晶ダイヤモンド粒子の表面に追加的な領域が作成されるためである。

10

【0111】

#### 例5

一連の7つの追加実験を行い、そのため $9 \mu\text{m}$ の従来の単結晶ダイヤモンド粒子と鉄粉のサンプルを（実施例3に応じて）図23、表3に示されるような様々な時間と温度を使用して、ペレットに圧縮した。

【0112】

ダイヤモンドは、処理された例4に記載したとおりに、処理し回収した。減量、表面粗さと真球度の測定をこれらの実験から回収したサンプルから得た。また、スラリーは、各サンプルから作られ、実施例4に記載したラッピングテストでテストされた。

20

【0113】

それぞれのサンプルについて、改質されたダイヤモンド粒子の画像を日立モデルのS-2600N走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて2500X倍率で撮影した。SEM画像は、TIFF画像ファイルとして保存され、次に同じ倍率（2500X）に校正されたClemexイメージアナライザビジョンPE3.5にアップロードした。この例で、この倍率では、校正は $0.0446 \mu\text{m}/\text{pixel}$ の解像度になった。画像解析システムは、粒子ごとに粒子の粒子サイズと形状パラメータを測定した。各組の実験から少なくとも50粒子の集団の測定を、Clemexの画像解析装置によって自動的に行った。測定値を得るために画像解析装置で使用される数学の数式は、上記の"定義"のセクションで見つけることができ、またClemexビジョンユーザーズガイドのPE3.5著作権2001でも見つけることができる。各テストの減量および比表面積に加えて、表面粗さおよび真球度を計算し、図13（表2）に報告する。例4の結果も、図13（表2）に含める。

30

【0114】

#### 均等

本発明が特定の実施形態との関連で記載されているが、上記の詳細な説明と一貫性をもって、開示された発明に多くの代替、修正、変形をすることができることは当業者に明らかである。また、様々な開示された例示的な実施形態の一態様は、他の開示された実施形態または代替となるものと組み合わせて用いられ、ここでは明示的には記載されていない追加的な実施形態を生じることができ、それは請求の範囲の発明を組み入れ、且つ意図される用途または性能要求により適合したものであることも、当業者に明らかである。したがって、本発明の精神に含まれる、そのようなすべての代替、修正、および変形が特許請求の範囲内に包含されることを意図している。

40

【0115】

本発明により以下の態様も可能である。

[1]

表面粗さが約0.95未満である、不規則な表面を有する単結晶ダイヤモンド粒子。

[2]

該粒子の表面粗さは約0.50と約0.80の間である、[1]に記載の粒子。

[3]

該粒子の真球度は、約0.70未満である、[1]に記載の粒子。

50



[ 4 ]

該粒子の真球度は、約0.25 と約0.6の間である、[3]に記載の粒子。

[ 5 ]

該粒子の表面積は、同じ粒度分布を有する従来の単結晶ダイヤモンド粒子よりも、約20%大きい、[1]に記載の粒子。

[ 6 ]

該粒子の大きさは約0.1から約1000マイクロメートルの間である、[1]に記載の粒子。

[ 7 ]

該粒子は、1つ以上のスパイクを備えている、[1]に記載の粒子。

[ 8 ]

該粒子は、1つ以上のピットを備えている、[1]に記載の粒子。

[ 9 ]

該ピットの深さは、該粒子の最長の長さの約5%から約70%の範囲である、[8]に記載の粒子。

[ 1 0 ]

該ピットの深さは、該粒子の最長の長さの約40%から約60%の範囲である、[9]に記載の粒子。

[ 1 1 ]

該粒子は金属コーティングを備えている、[1]に記載の粒子。

[ 1 2 ]

該粒子は約0.1マイクロメートルから約1000マイクロメートルの範囲のサイズである、[1]に記載の粒子。

[ 1 3 ]

約0.70未満の真球度を有する単結晶ダイヤモンド粒子。

[ 1 4 ]

該粒子の真球度が約0.2から約0.5である、[13]に記載の粒子。

[ 1 5 ]

該粒子の真球度が約0.25から約0.4である、[13]に記載の粒子。

[ 1 6 ]

表面粗さは約0.70未満である、不規則な表面を有する単結晶ダイヤモンド粒子。

[ 1 7 ]

該粒子の表面粗さは約0.60未満である、[16]に記載の不規則な表面を有する単結晶ダイヤモンド粒子。

[ 1 8 ]

改質された砥粒を製造する方法であって：

- a) 複数の砥粒を提供し；
- b) 該粒子に反応性コーティングを提供し；
- c) 該コーティングされた粒子を加熱し；および
- d) 該改質された砥粒を回収する工程、を含み、

ここで、前記改質された砥粒は、約0.95未満の表面粗さを有する、改質された砥粒を製造する方法。

[ 1 9 ]

該砥粒はダイヤモンド粒子である、[18]に記載の方法。

[ 2 0 ]

該ダイヤモンド粒子は、単結晶ダイヤモンド粒子である、[19]に記載の方法。

[ 2 1 ]

該金属コーティングはニッケルを含む、[18]に記載の方法。

[ 2 2 ]

該加熱する工程は、少なくとも約700 の温度に該金属コーティング粒子を加熱することを含む、[18]に記載の方法。

10

20

30

40

50

[ 2 3 ]

砥粒に対する金属コーティングの割合は約10質量%から約90質量%である、[18]に記載の方法。

[ 2 4 ]

該改質された砥粒は、該粒子の元の質量の約5%より大きい平均減量を有する、[18]に記載の方法。

[ 2 5 ]

[18]に記載の方法によって製造された、研磨グレイン。

[ 2 6 ]

[18]に記載の粒子を含むツール。

10

[ 2 7 ]

[18]に記載の粒子を含む研磨材。

[ 2 8 ]

[18]に記載の粒子を含むスラリー。

[ 2 9 ]

[18]に記載の粒子を含む複合ダイヤモンド耐摩耗コーティング。

[ 3 0 ]

[19]に記載の製法によって作製され、表面粗さは約0.95未満である、多結晶ダイヤモンド粒子。

[ 3 1 ]

平均表面粗さは約0.95未満である、複数のダイヤモンド粒子。

20

[ 3 2 ]

平均表面粗さは約0.50と約0.80の間である、[31]に記載の粒子。

[ 3 3 ]

該粒子の平均真球度は約0.70未満である、[31]に記載の粒子。

[ 3 4 ]

該粒子の平均真球度は約0.25から約0.6の間である、[33]に記載の粒子。

[ 3 5 ]

該粒子は約0.1マイクロメートルから約1000マイクロメートルの範囲のサイズである、[31]に記載の粒子。

30

[ 3 6 ]

材料を提供し；

ホルダーを提供し；

ラッピングプレートを提供し；

砥粒を含む研磨スラリーを提供し、

該材料は、該ホルダー内に貼付し；

該材料を、該ラッピングプレートに対向して、該材料のいずれかまたは両方の側で配置し；

該ラッピングプレートを回転させ；

該ホルダーと該材料を、該ラッピングプレートに対向して、回転させ；および

40

該ラッピングプレートに該研磨スラリーを適用する工程を含み、

ここで、該砥粒の平均表面粗さは約0.95未満であり、

望ましい材料の厚さや表面仕上げが達成されるまで、該スラリーが該材料を研磨する、

該材料をラッピングするための方法。

[ 3 7 ]

材料を提供し；

回転工具上の研磨パッドの上に研磨剤又はスラリーを提供し；

該研磨剤又はスラリーを含む該回転工具上の研磨パッドを回転させ；

該研磨剤又はスラリーを含む該回転工具上の研磨パッドを、該材料に対向して配置し；および

50

該材料上に望ましい表面仕上げが達成されるまで、該材料を研磨する工程を含み、ここで、該研磨剤又は該スラリーは、平均表面粗さが約0.95未満である砥粒を含む、該材料の研磨方法。

[ 3 8 ]

I 複数の砥粒を提供し；

II 複数の金属粒子を提供し；

III 該砥粒と該金属粒子を混合して混合物を形成し；

IV 該混合物を圧縮し、圧縮混合物を形成し；

V 該圧縮混合物を加熱し；および

VI 改質された砥粒を回収する工程を含んでなる、

独自の表面形態を有する砥粒の製造方法。

10

[ 3 9 ]

該圧縮工程が、該混合物をペレットに形成することを含む、[38]に記載の方法。

[ 4 0 ]

バインダーを加える工程をさらに含む、[38]に記載の方法。

[ 4 1 ]

該砥粒が単結晶ダイヤモンド粒子である、[38]に記載の方法。

[ 4 2 ]

該金属粒子は、鉄粒子である、[38]に記載の方法。

[ 4 3 ]

該加熱工程が、少なくとも約700 の温度に該砥粒と該金属粒子を加熱する事を含む、[38]に記載の方法。

20

[ 4 4 ]

金属粒子に対する砥粒の割合は約20質量%から約80質量%である、[38]に記載の方法。

[ 4 5 ]

該改質された砥粒は、該方法を受けていない従来の砥粒と比較して、約20%より大きい平均減量を有する、[38]に記載の方法。

[ 4 6 ]

[38]に記載の方法によって作製されたダイヤモンド粒子。

[ 4 7 ]

該粒子は約0.1マイクロメートルから約1000マイクロメートルの範囲のサイズである、[1]に記載の粒子。

30

[ 4 8 ]

表面粗さは約0.50と約0.80の間である、[38]に記載の粒子。

[ 4 9 ]

該粒子の真球度は約0.25から約0.6の間である、[38]に記載の粒子。

[ 5 0 ]

該粒子の表面積は、同じ粒度分布を有する従来の単結晶ダイヤモンド粒子よりも約20%大きい、[38]に記載の粒子。

[ 5 1 ]

該粒子は、1つ以上のピットを備えている、[38]に記載の粒子。

40

[ 5 2 ]

該ピットの深さは、該粒子の最長の長さの約5%から約70%の範囲である、[51]に記載の粒子。

[ 5 3 ]

該粒子は金属コーティングを備えている、[38]に記載の粒子。

[ 5 4 ]

約0.70未満の真球度を有する単結晶ダイヤモンド粒子。

[ 5 5 ]

該粒子の真球度が約0.2から約0.5である、[54]に記載の粒子。

50

[ 5 6 ]

表面粗さは約0.70未満である、不規則な表面を有する単結晶ダイヤモンド粒子。

[ 5 7 ]

a ) 複数の単結晶ダイヤモンド粒子、

b ) 水ベースのビヒクル、グリコールベースのビヒクル、オイルベースのビヒクル、炭化水素ベースのビヒクル、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、主要なビヒクル、および

c ) 1つ以上の任意の添加剤、を含んでなり、

ここで、前記粒子の平均表面粗さが約0.95未満である、スラリー。

[ 5 8 ]

該粒子の平均真球度は約0.25から約0.6の間である、[57]に記載のスラリー。

[ 5 9 ]

該ダイヤモンド粒子は、約0.01から約60質量%の濃度である、[57]に記載のスラリー。

[ 6 0 ]

該添加剤は、分散剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、湿潤剤、粘度調整剤、二次研磨剤、および色調整剤からなる群から選択される、[57]に記載のスラリー。

[ 6 1 ]

被加工物の総材料除去は、同じサイズの従来単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約50%増加している、[57]に記載のスラリー。

[ 6 2 ]

平均ウェーハ表面粗さは、同じサイズの従来単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%低減される、[57]に記載のスラリー。

[ 6 3 ]

被加工物の総材料除去は、同じサイズの従来単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%増加しており、且つ、

平均ウェーハ表面粗さは、同じサイズの従来単結晶ダイヤモンド粒子を同じ量含むスラリーと比較して少なくとも約20%低減される、[57]に記載のスラリー。

[ 6 4 ]

該被加工物は、シリコン、サファイア、炭化ケイ素、ガラス、石英、窒化ガリウム、化合物半導体、金属、セラミック、炭化物、サーメット、ポリマー、超研磨複合材料、焼結多結晶複合材料、石および宝石からなる群から選択されている、[57]に記載のスラリー。

10

20

30

【 図 2 】

図2

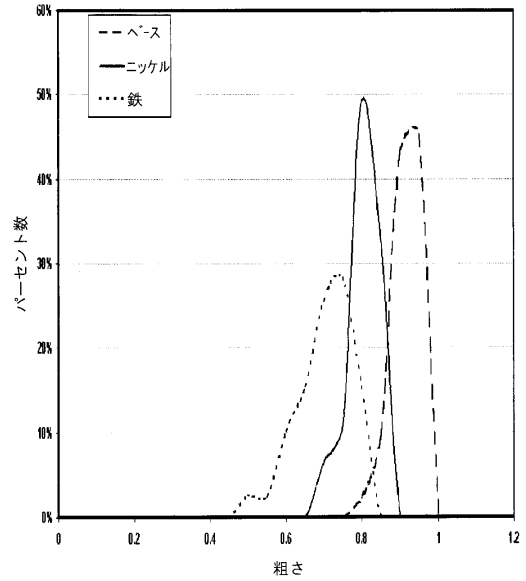
4-8umダイヤモンド粉末の物理及び性能データ

サンプル	減量,%	粉末平均 サイズ,um	比表面積m <sup>2</sup> /g	材料除去mg/hr	Clemex粗さ	Clemex 真球度
825C 30%ニッケル(DOE#40)	35	56	1.79	279	0.77	0.47
900C 30%ニッケル(DOE#9)	56	50	1.55	304	0.78	0.46
鉄エッチングした SJK-5 4-8um	52	57	1.55	276	0.88	0.34
SJK-5 4-8umベースライン	・	57	0.88	126	0.89	0.64
4-8um多結晶	・	47	2.9	188	0.84	0.60

【 図 3 】

図3

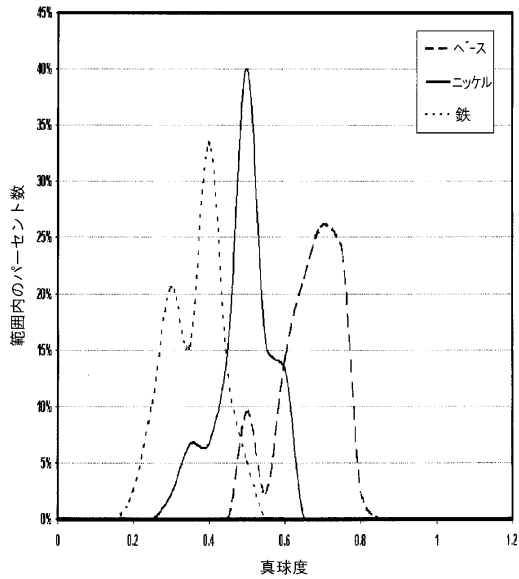
4-8umダイヤモンドの粗さ分布



【 図 4 】

図4

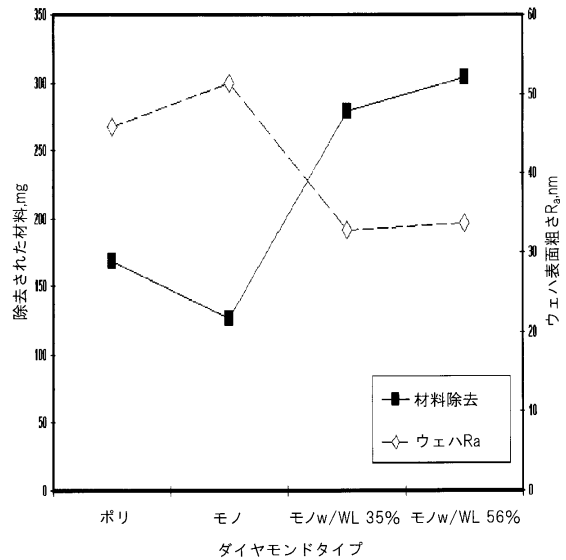
4-8umダイヤモンドの真球度



【 図 5 】

図5

サファイヤウェハをラッピングするためのスラリーで、4-8umダイヤモンド粉末を用いたときの、ウェハ表面粗さと材料除去の比較



【 図 1 3 】

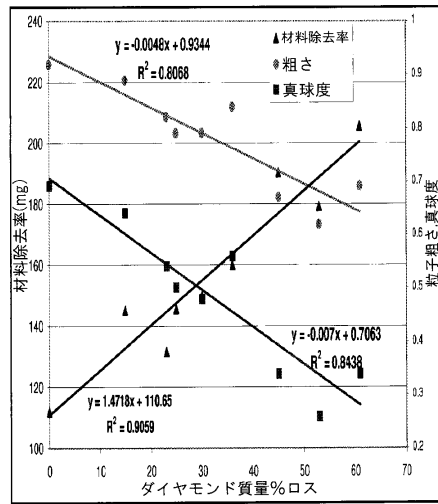
図13

Table 2

DOE Run#	開始 サイズ (um)	最終 サイズ (um)	ダイヤモンド 減量(%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	材料除去 (mg)	粗さ	真球度
8	9	8.6	15	0.45	148	0.89	0.64
7	9	8.47	23	0.5	132	0.82	0.54
6	9	8.56	25	0.53	146	0.79	0.5
3	9	8.74	30	0.62	150	0.79	0.48
11	9	8.57	36	0.48	160	0.84	0.56
5	9	7.72	45	0.76	191	0.67	0.34
9	9	7.87	53	0.78	179	0.62	0.26
4	9	7.83	61	0.88	207	0.69	0.34
参考	モノ	8.69	---	0.55	115	0.92	0.69
参考	ポリ	8.07	---	1.7	250	0.83	0.6

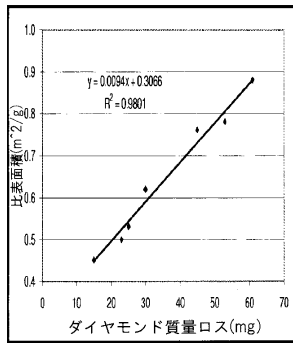
【 図 1 4 】

図14



【 図 1 5 】

図15



【 図 2 3 】

図23

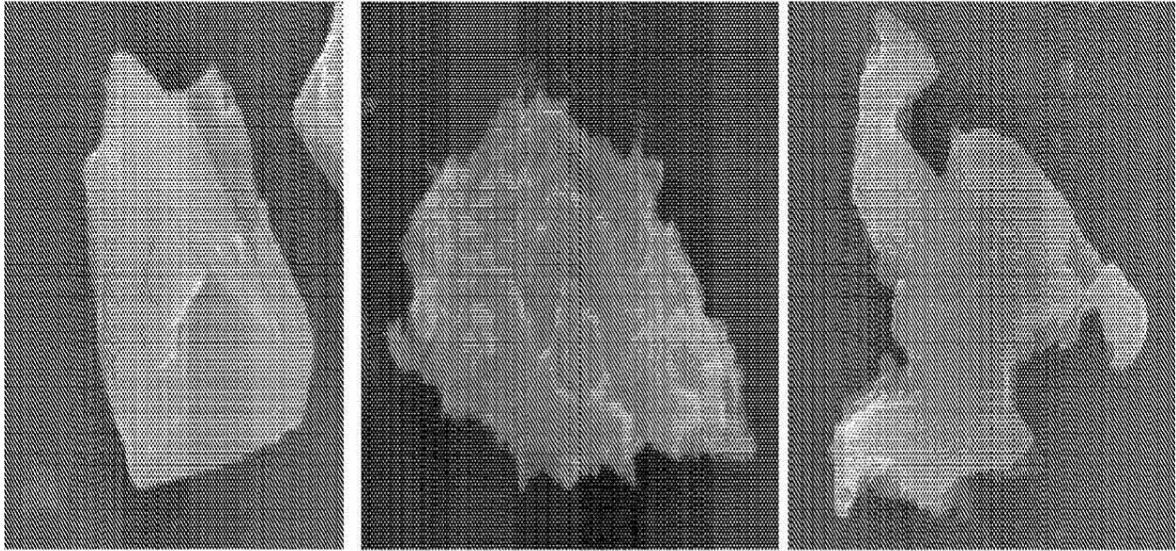
Table 3

ダイヤモンド減量(%)

Run#	温度(°C)	時間 (時)	鉄 (質量%)	ダイヤモンド (質量%)	ダイヤモンド減量(%)
8	750	1	60	40	15
7	750	2	60	40	23
6	750	1	80	20	25
3	850	1	60	40	30
11	750	2	80	20	36
5	850	1	80	20	45
9	850	2	60	40	53

【図1】

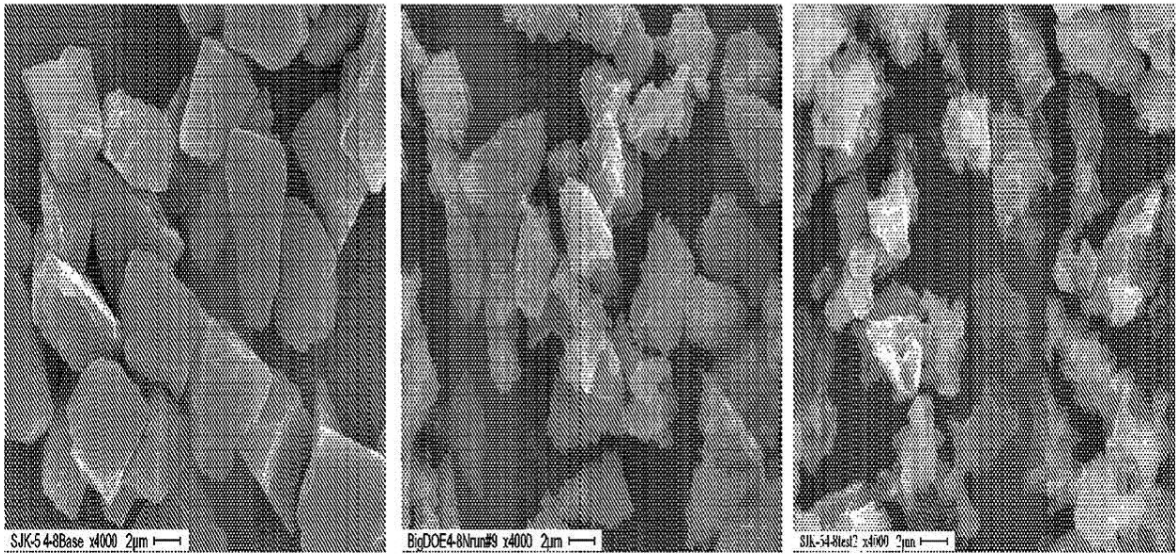
図1



1A

1C

1E



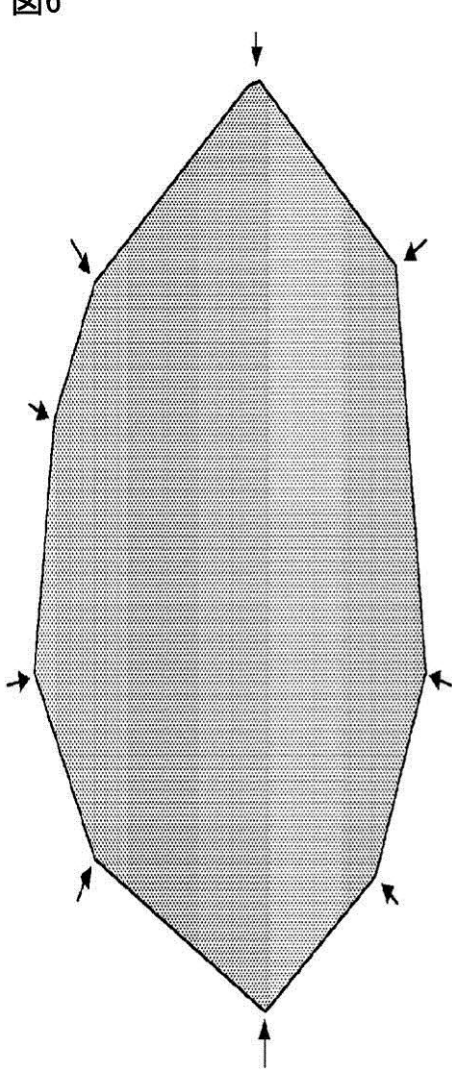
1B

1D

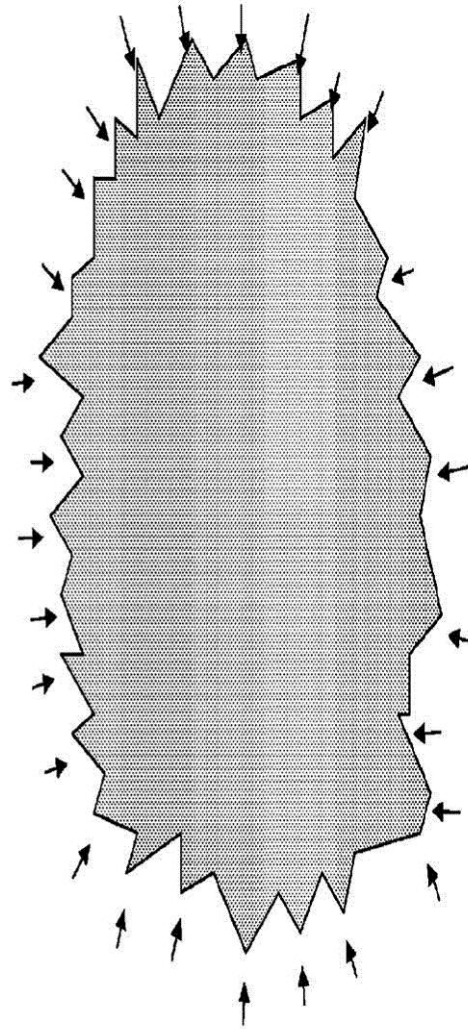
1F

【 図 6 】

図6



6A

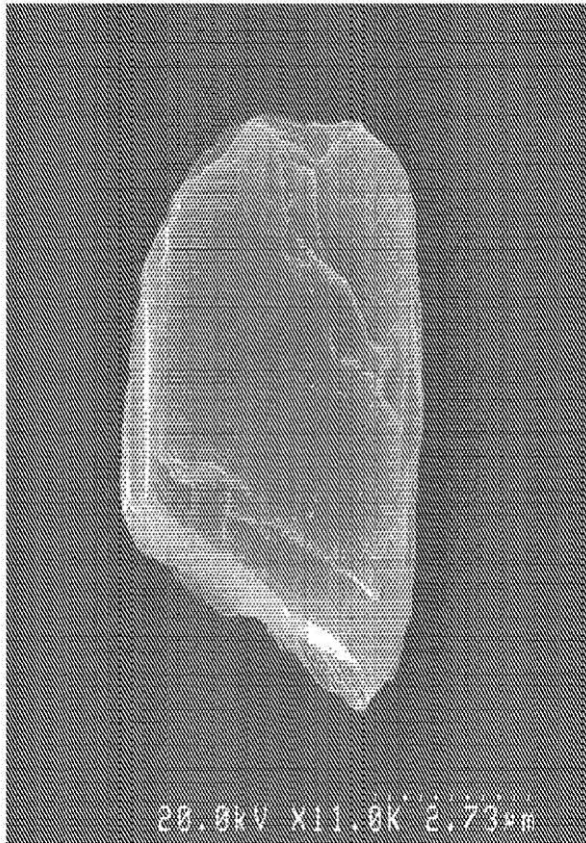


6B



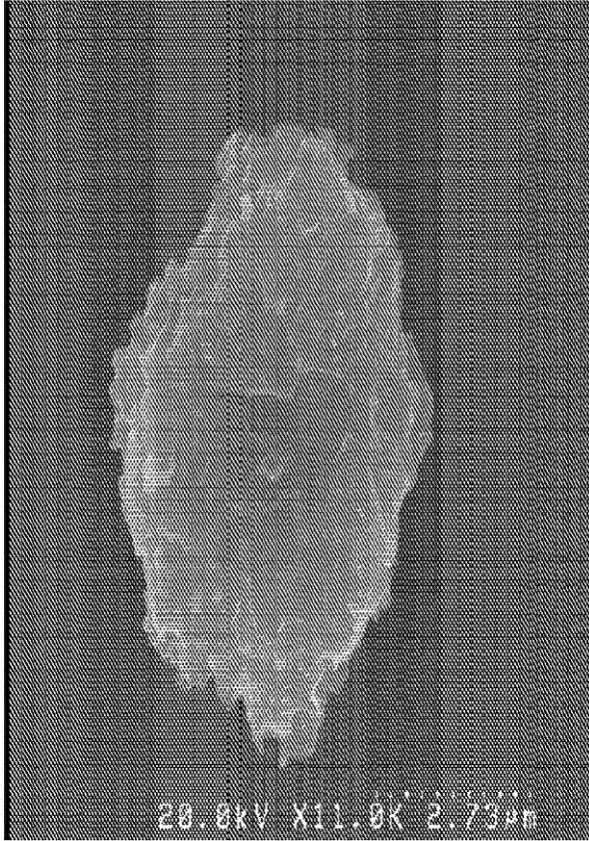
【 図 7 】

図7



【 図 8 】

図8

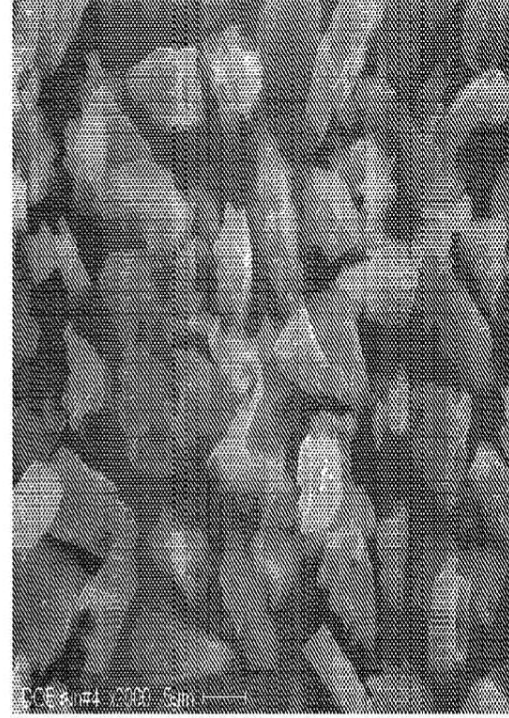
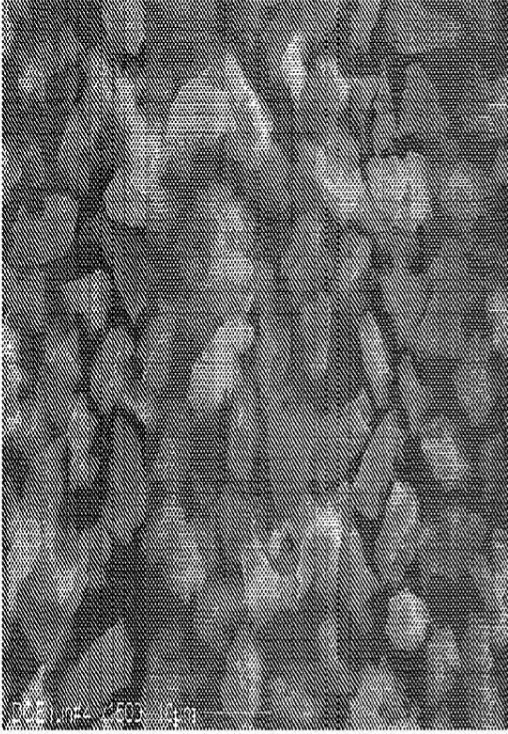


【図9】

図9

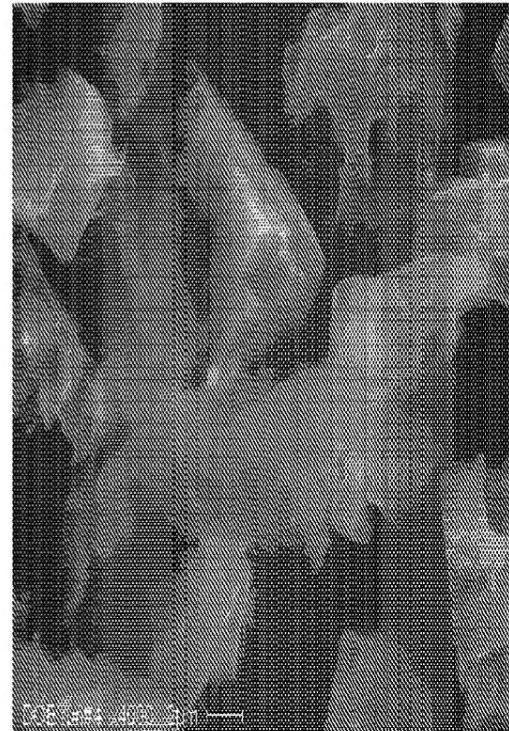
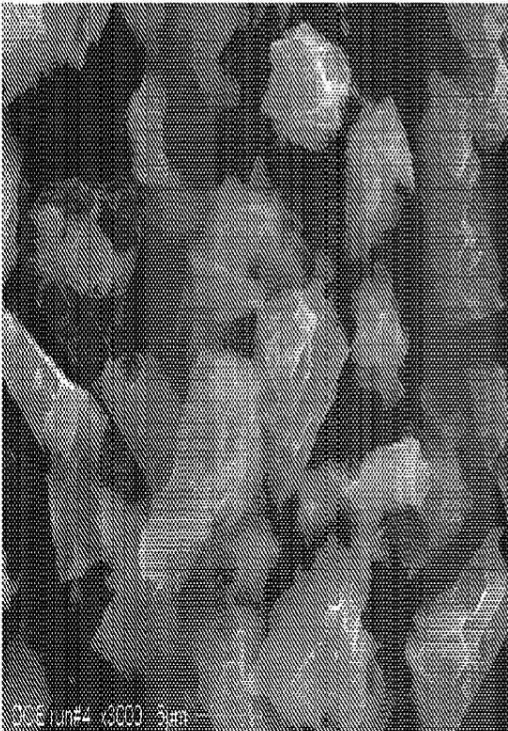
9A

9B



9C

9D



【 図 10 】

図10

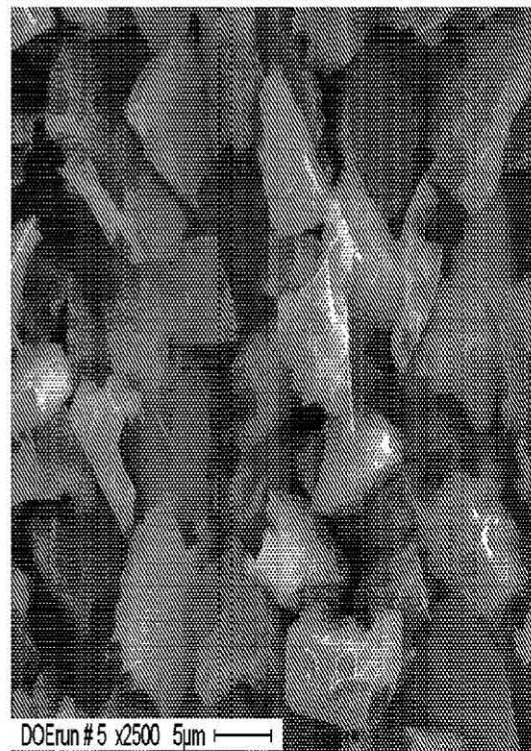
10A

10B



10C

10D

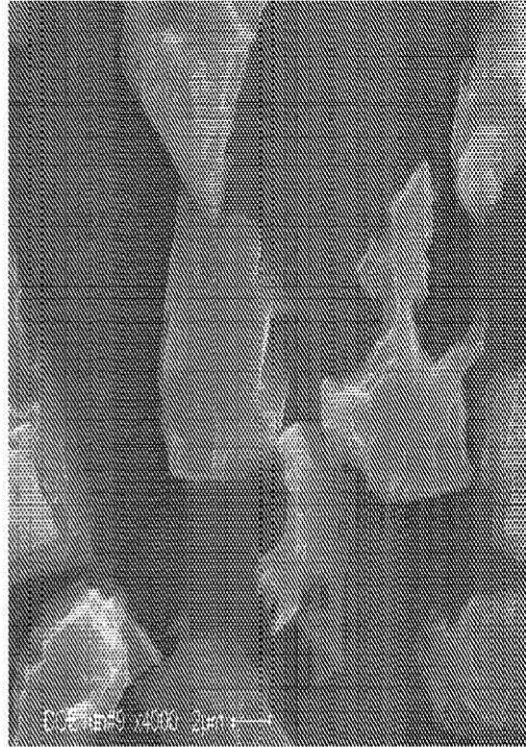


【図 11】

図11

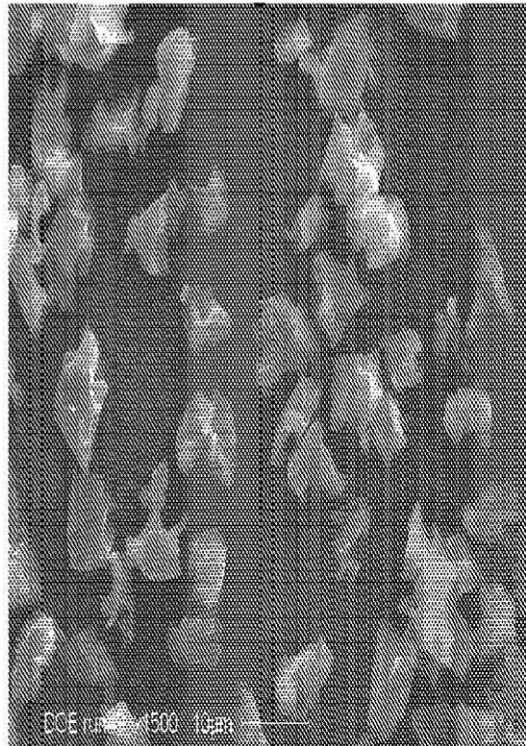
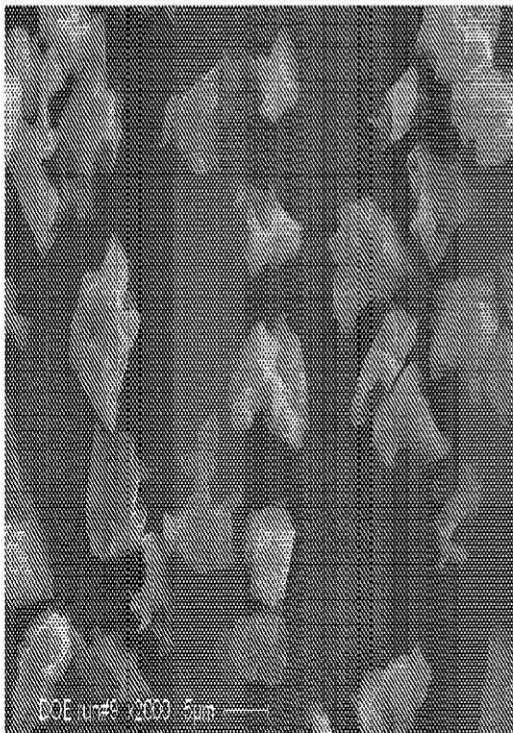
11A

11B



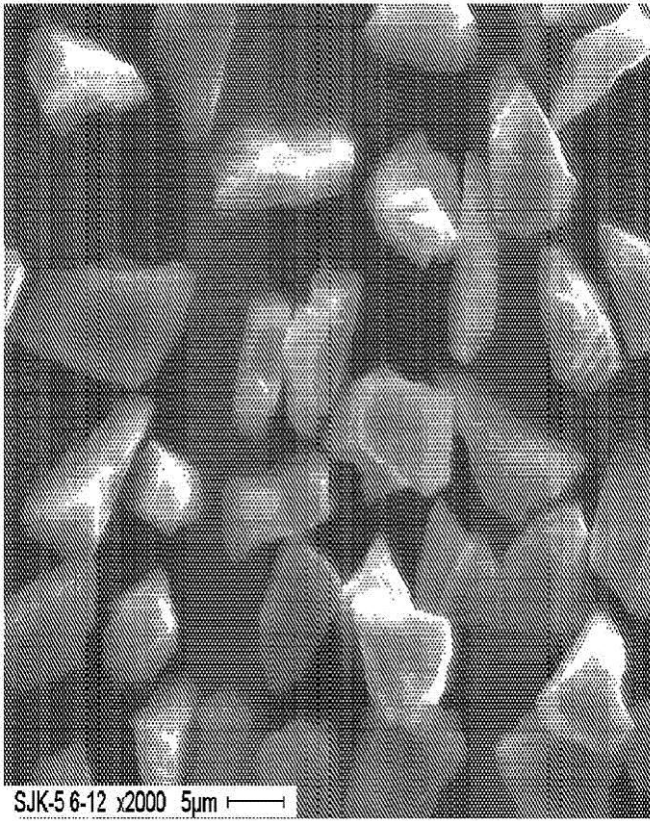
11C

11D



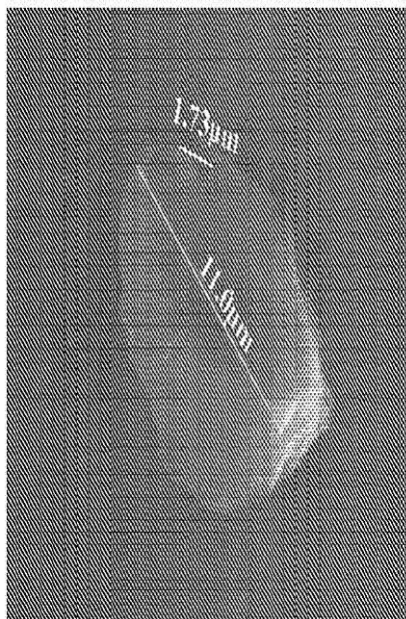
【図12】


図12



【図16】


図16



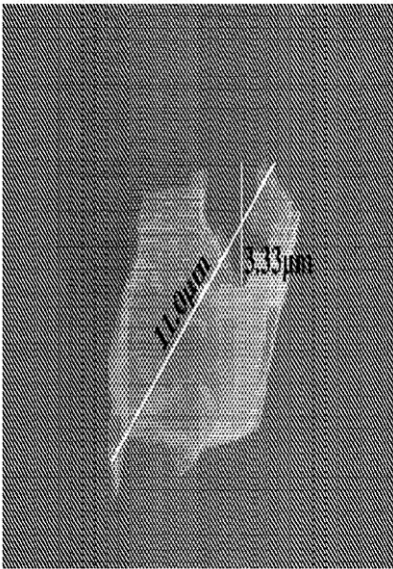
【 17】

17



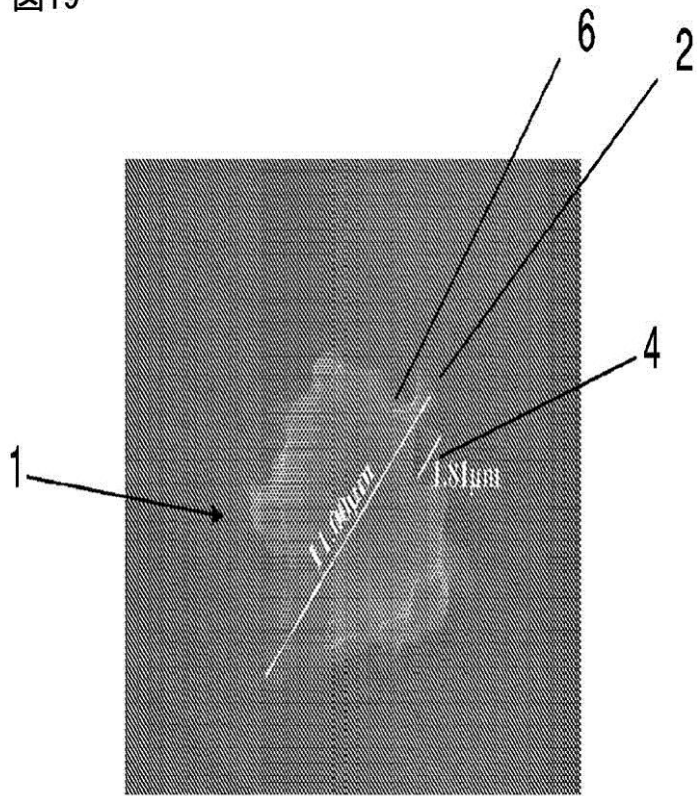
【 18】

18



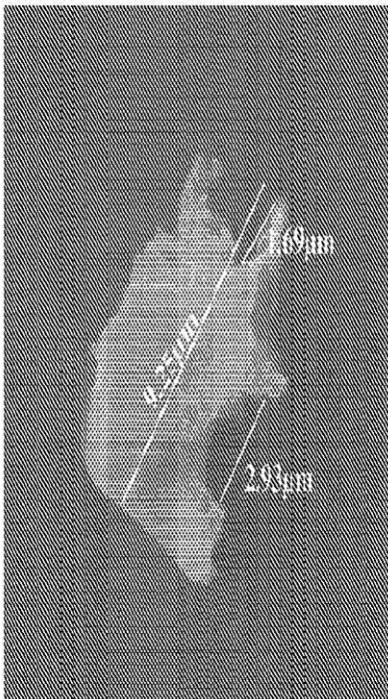
【図19】

図19



【図20】

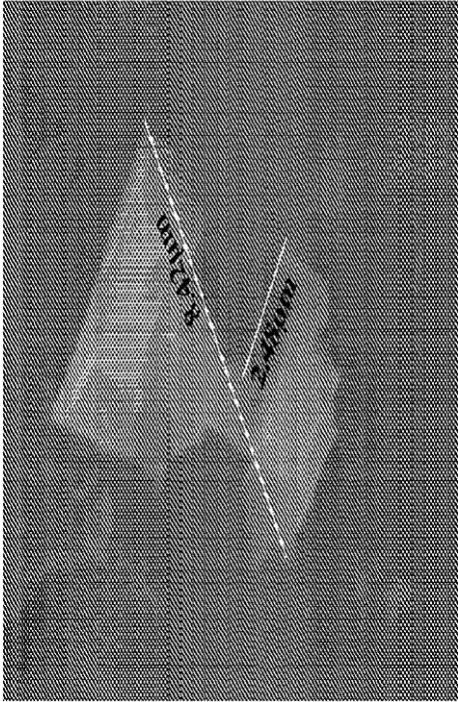
図20





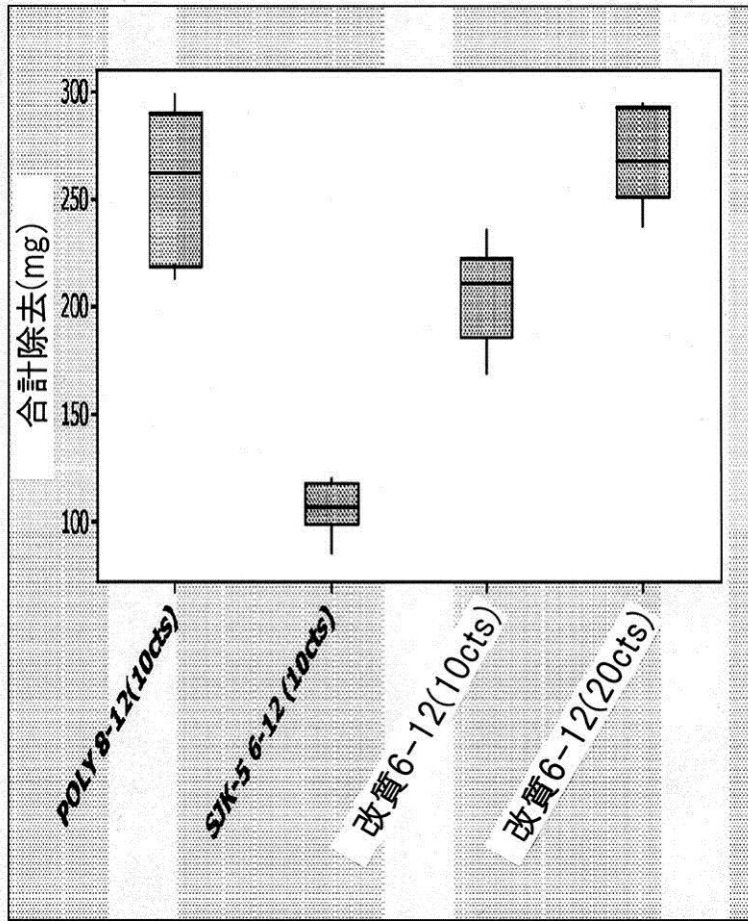
【図 21】

図21



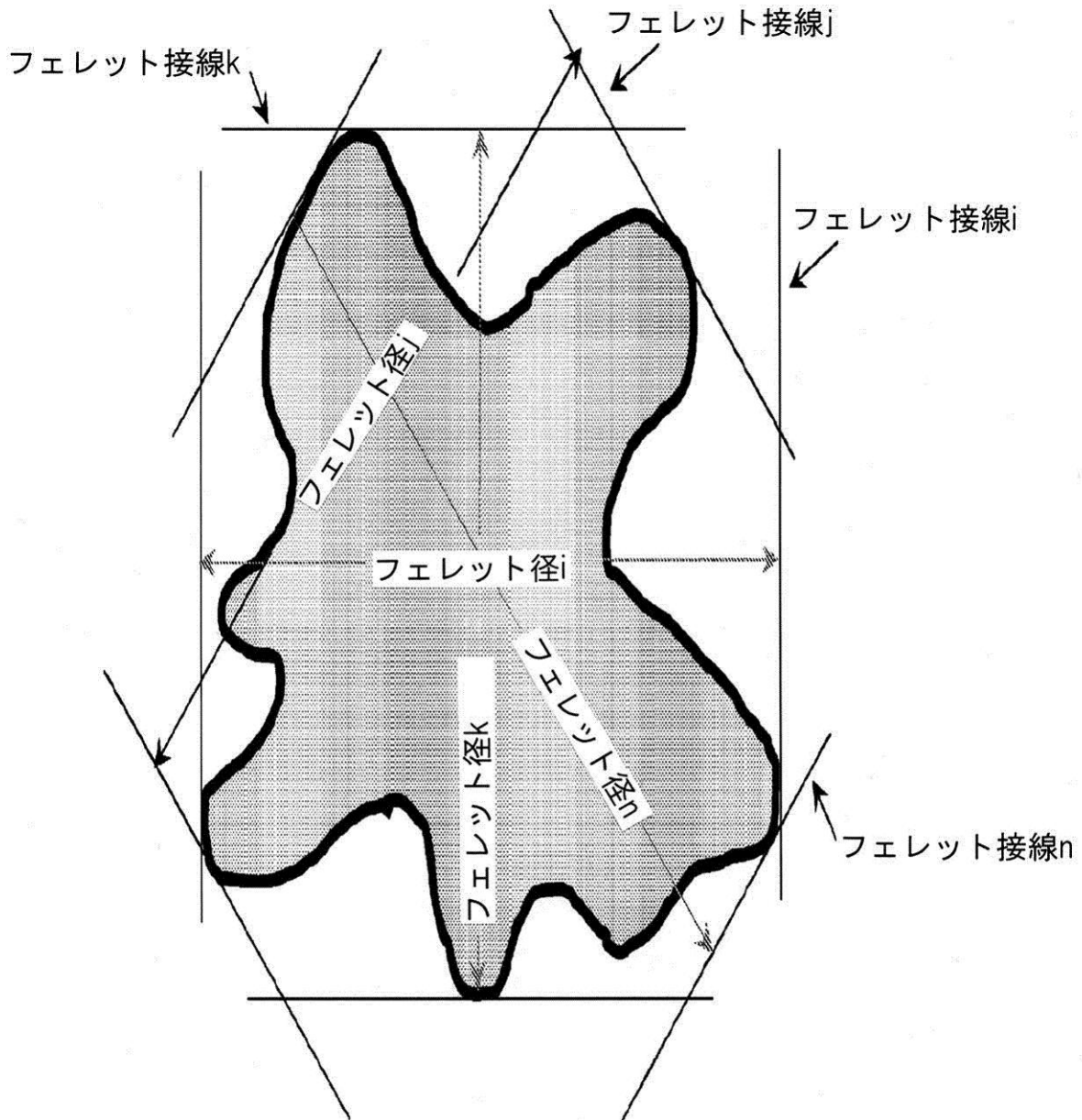
【 図 2 2 】

図22



【図24】

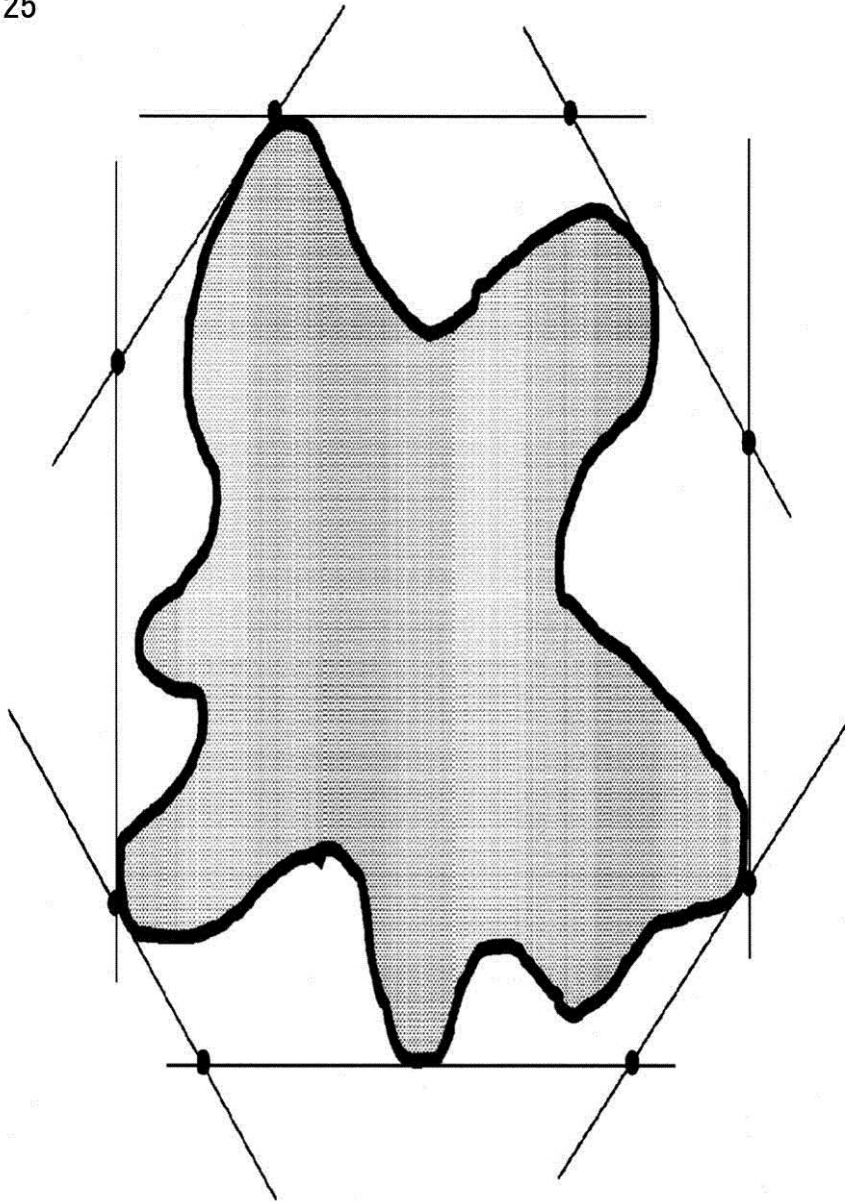
図24



フェレット径は、2次元画像またはプロファイルの境界に接する、二つの平行な線の間距離として定義される

【図25】

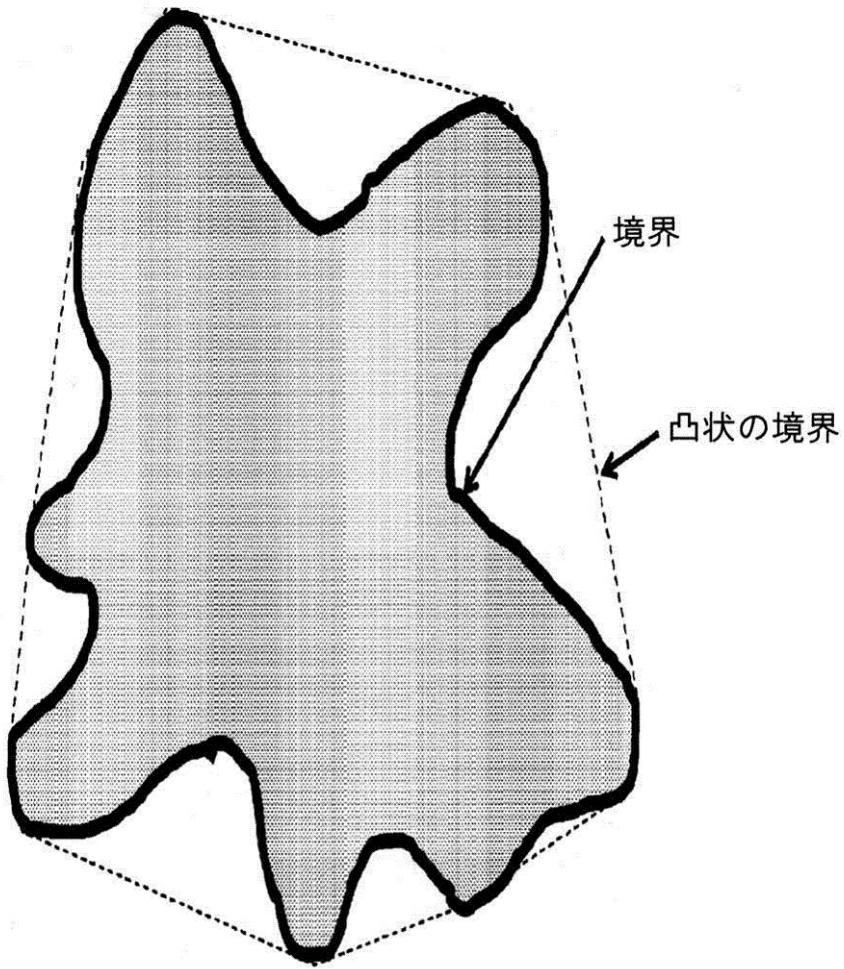
図25



凸状の境界は多くのフェレット接線の交差点から形成される

【図26】

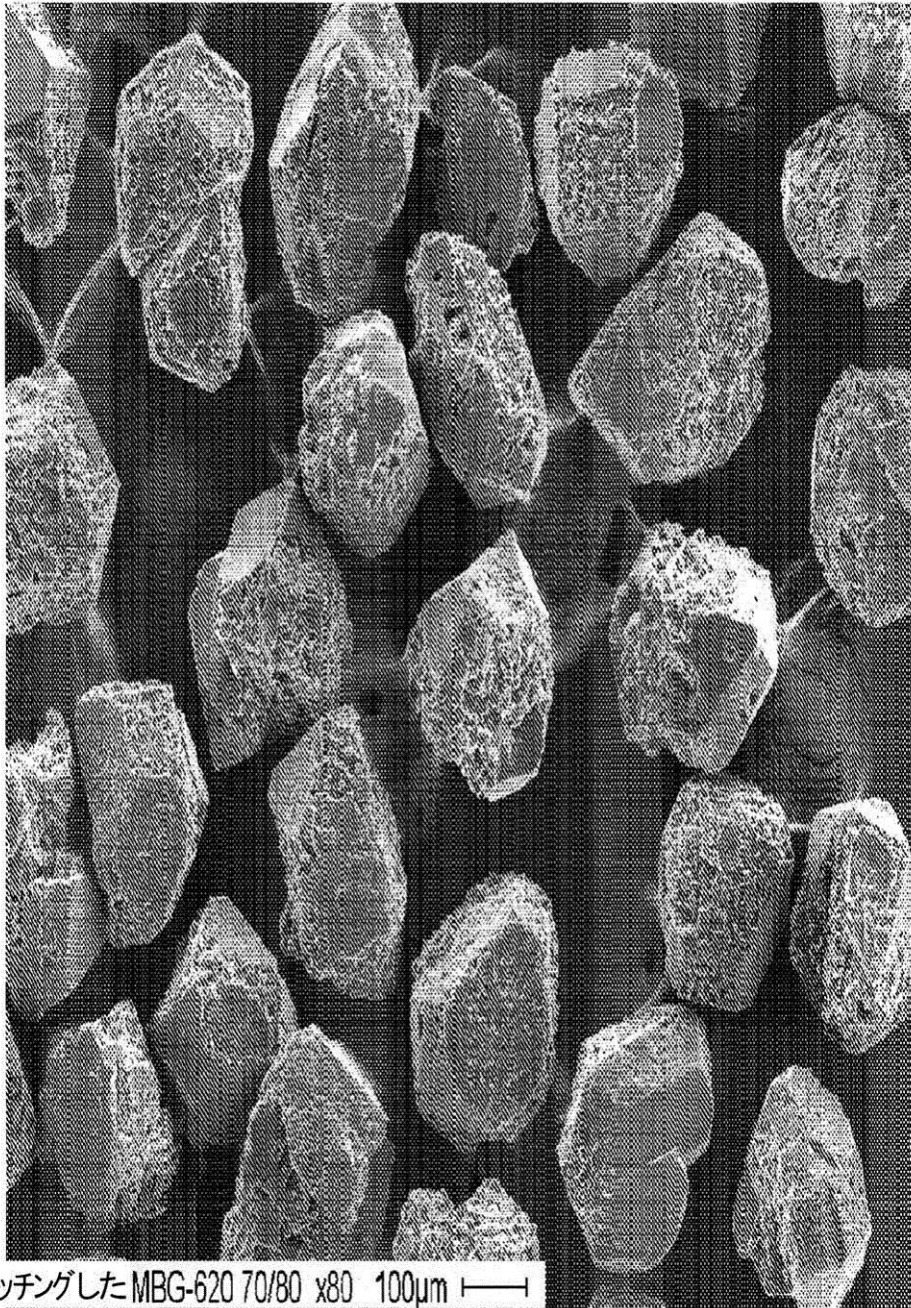
図26



$$\text{凸状の境界} = \sum \text{フェレット}(2 \tan) \times \left[ \frac{\pi}{2(\text{フェレット数})} \right]$$

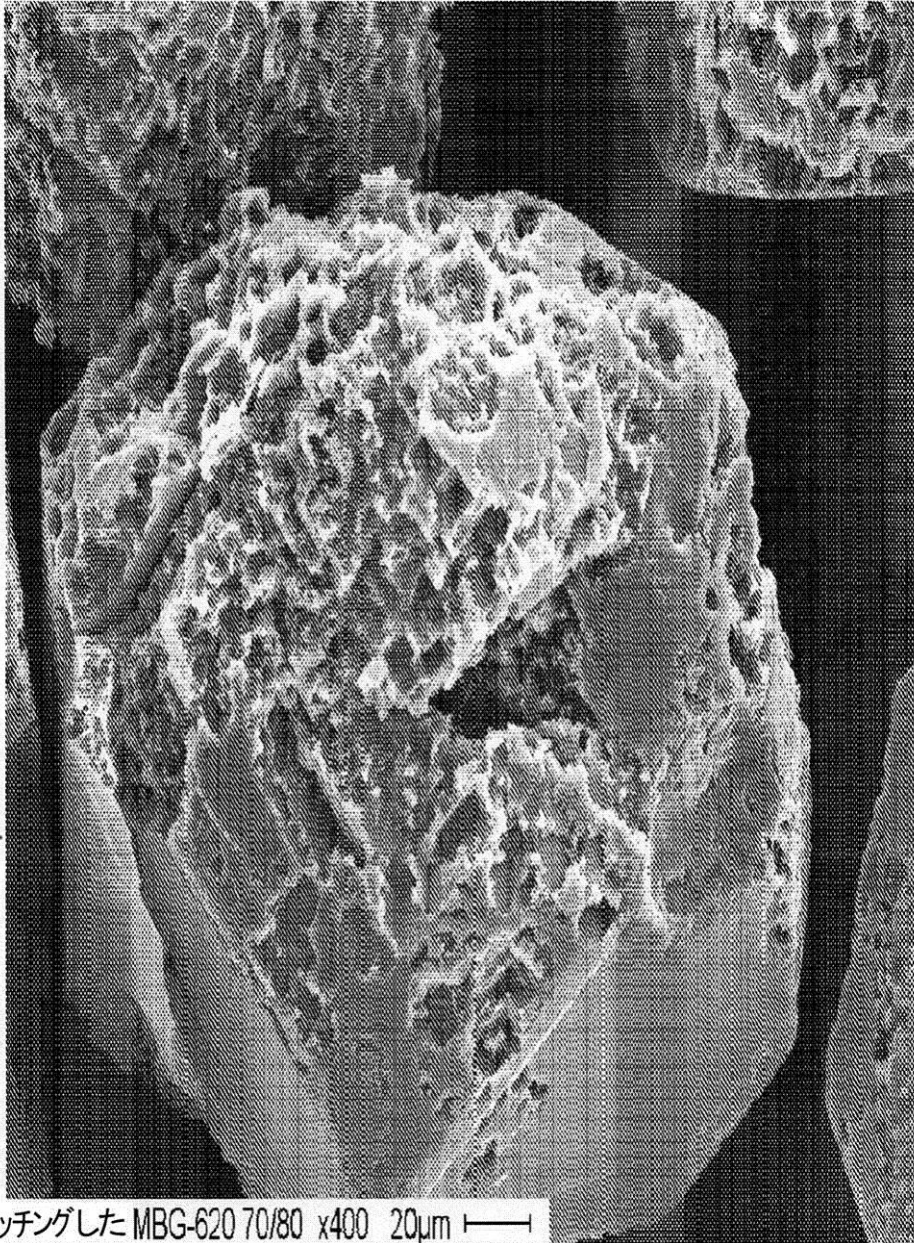
【図27A】

図27A



【図27B】

図27B



Niエッチングした MBG-620 70/80 x400 20μm

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 9 K 3/14 5 5 0 Z  
 C 0 9 G 1/02  
 C 0 1 B 31/06 Z

(31)優先権主張番号 61/097,422  
 (32)優先日 平成20年9月16日(2008.9.16)  
 (33)優先権主張国 米国(US)

## 早期審査対象出願

(74)代理人 100093665  
 弁理士 蛭谷 厚志  
 (74)代理人 100144417  
 弁理士 堂垣 泰雄  
 (72)発明者 ダム, ティモシー エフ.  
 アメリカ合衆国, オハイオ 4 3 0 8 2, ウェスタービル, ベルハーベン パークウェイ 3 3 8  
 (72)発明者 ン, カン - イン  
 アメリカ合衆国, オハイオ 4 3 2 2 1, コロンブス, リバーポート ドライブ 5 4 4 0

審査官 橋本 卓行

(56)参考文献 特開昭62-213965(JP,A)  
 特開昭50-088689(JP,A)  
 特開2009-090441(JP,A)  
 米国特許第04036937(US,A)  
 米国特許第06280489(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
 C 0 9 K 3 / 1 4  
 B 2 4 B 3 7 / 0 0  
 C 0 1 B 3 1 / 0 6  
 C 0 9 G 1 / 0 2  
 H 0 1 L 2 1 / 3 0 4