

カーボンナノ粒子による 化学機械研磨と加工メカニズムの解明



技術解説

高谷 裕浩*

Polishing Performance and SERS Analysis for Copper Surface CMP
using Carbon nano-particle

Key Words : Water-soluble Fullerenol, Polyglycerol-functionalized Diamond Nanoparticle,
Cu-CMP, SERS

1. はじめに

近年、半導体素子の微細化と高集積化に伴い、銅配線を3次元的に構成する銅多層配線構造が一般的となっており、その製法として、デュアルダマシン法が用いられる。デュアルダマシン法では、各配線層の平坦化が十分でないと、膜被覆性の悪化やビアホール欠陥が発生することに加え、段差が露光装置の焦点深度を超えてしまい、一括露光による配線パターン形成が困難になる¹⁾。したがって、その平坦化工程として一般的に用いられる、化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) は、デュアルダマシン法における重要な工程のひとつとなっている²⁾。CMPは、砥粒による機械的な除去作用と研磨液 (スラリー) による金属膜表面の化学的作用を併用した研磨加工技術であり、ナノメートルオーダーの平坦化に加え、配線金属に対して加工欠陥や汚染を与えないことが求められる。一方、現在使用されている一般的な砥粒であるコロイダルシリカは、配線の微細化に伴い、粒径が配線幅よりも大きくなり、配線部分における高度な平滑化が困難となると予測されている。

そこで本研究は、水酸化フラレーン ($C_{60}(OH)_n$)³⁻⁵⁾ やポリグリセロール修飾ナノダイヤモンド (Polyglycerol-functionalized Diamond Nanoparticle; ND-PG)⁶⁾ などのカーボンナノ (C-nano) 粒子 (図1)

を研磨砥粒とする新たな C-nano 粒子・スラリーを利用した、銅配線用 CMP (Cu-CMP) による、超平滑化加工プロセスの確立と、in-situ 表面増強ラマンスペクトル解析 (Surface enhanced Raman spectroscopy; SERS) による研磨メカニズムの解明を目指すものである。

2. C-nano 粒子

2.1 水酸化フラレーン

近年、フラレーンに多数の水酸基を修飾することで水溶性を高めた $C_{60}(OH)_n$ が開発され、Cu-CMP 用スラリーへの応用が可能となった。 $C_{60}(OH)_n$ は様々な合成方法が報告されており⁷⁻¹⁰⁾、6~44個の水酸基の修飾が可能となっている。例えば、図1(a)に示すような合成方法により $C_{60}(OH)_{36}$ が生成される¹¹⁾。 $C_{60}(OH)_n$ は、高い水溶性を示す、一次粒径 (1nm) が一様である、金属原子を含まないなど、Cu-CMP 用砥粒として優れた特性を有する。

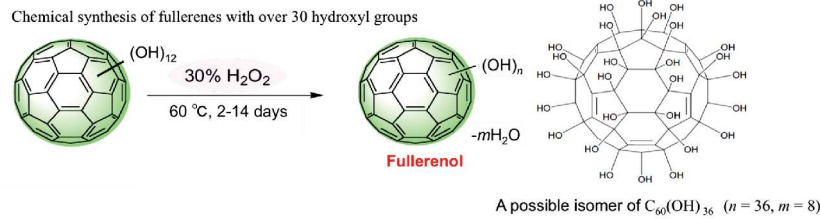
2.2 ポリグリセロール修飾ナノダイヤモンド

表面をポリグリセロールという高い親水性を持つ高分子で化学修飾されたナノダイヤモンド¹²⁾である ND-PG は、図1(b)に示すような方法によって合成される。ナノダイヤモンドは、一次粒子径がナノメートルオーダーの超微細なダイヤモンドであり、ダイヤモンド結晶構造と呼ばれる特殊な立方格子で炭素原子が配列している。TEM 像のナノダイヤモンドは角張っており、不均一な粒径および形状であることがわかる。さらに、ナノダイヤモンド表面には 5 nm 程度の厚さでポリグリセロール層が存在していると推定されている。そのため、ND-PG は 12mg/ml という高い水溶性を示し、長期にわたる安定な分散状態を維持する。ナノダイヤモンドがバルクダイヤモンドと大きく異なる点はその骨格であ

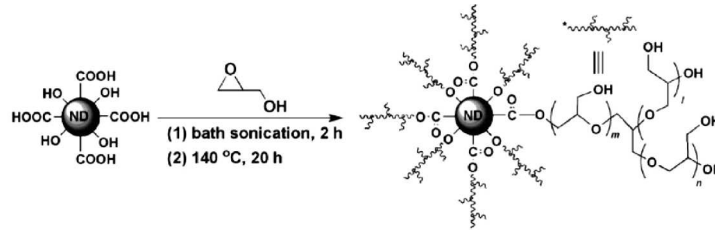


* Yasuhiro TAKAYA

1963年10月生
北海道大学大学院工学研究科精密工学専攻 博士後期課程 修了 (1992年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 機械工学専攻 教授 博士(工学)
ナノ加工計測学
TEL: 06-6879-7320
FAX: 06-6879-7320
E-mail: takaya@mech.eng.osaka-u.ac.jp



(a) 水酸化フラーレンの化学合成プロセス



(b) グリンドールの開環重合法による超分岐ポリグリセロール修飾ナノダイヤモンドの化学合成プロセス

図1 カーボンナノ粒子の構造

り、その体積に対して比表面積が非常に大きくなる。よって、ND-PGを砥粒として応用する場合、その表面化学修飾によって多様な特性を引き出すことができる。なお、 $C_{60}(OH)_n$ と同様に、その合成過程で金属元素を含まず、配線汚染の原因とならないため、Cu-CMP用砥粒としても望ましい性質を持つ。

3. C-nano粒子・スラリーを用いたCu-CMP

3.1 C-nano粒子・スラリーの開発

一般にCu-CMP用スラリーは、砥粒、溶媒、添加剤の3要素から構成され、添加剤の主な組成は、酸化剤、キレート剤、防腐剤である。酸化剤は、Cu表面を酸化して酸化膜を形成する、Cuをイオン化するなどの働きを有し、キレート剤はCuへのエッチング作用がある。また、防腐剤はエッチングストップ作用を持つ不動態膜を形成する。さらに砥粒は、添加剤による複雑な化学的作用によって生成される表面反応層を機械的に除去する役割を担っている。

C-nano粒子を用いたCu-CMP用スラリー（以降、C-nano粒子・スラリー）の基本構成と濃度を表1に示す。キレート剤：リン酸アンモニウム (H_6NO_4P)、クエン酸3アンモニウム ($C_6H_8O_7 \cdot 3H_3N$)、酸化剤：過酸化水素 (H_2O_2)、防腐剤：1,2,3-ベンゾトリアゾール ($C_6H_5N_3$)の化学種を添加した水溶液に $C_{60}(OH)_n$ やND-PGなどのC-nano粒子を0.1wt%分散させた構成となっている。

3.2 CMP装置の基本構成

一般的に、CMPでは図2に示すような加工装置が用いられる。上側にウェハを保持しながら回転と加圧を与えるポリシングヘッド部、それに対向する形式で、ポリシングパッドが貼付される定盤（プラテン）およびその駆動機構とスラリー供給機構を基本構成とし、ポリシングパッドのコンディショニング（ドレッシング）機構、ウェハやチャック面などの洗浄機構などが付属的な構成要素となっている。

表1 カーボンナノ粒子・スラリーの組成

化学種/ナノ粒子	キレート剤		防腐剤	酸化剤	砥粒
	クエン酸3アンモニウム	リン酸3アンモニウム	1, 2, 3-ベンゾトリアゾール(BTA)	過酸化水素	
濃度 (weight %)	0.1	0.9	0.12	1.6	0.1

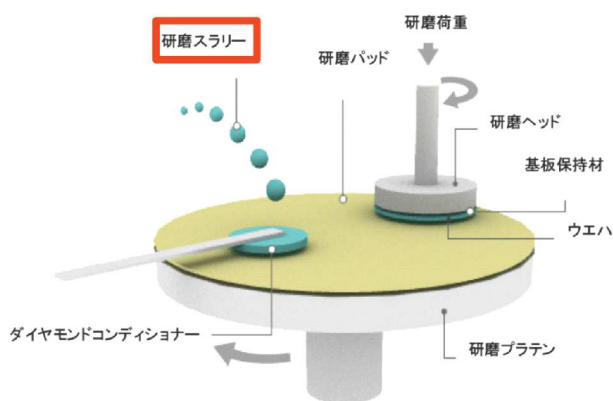


図2 一般的なCMP装置

3.3 加工試料と研磨条件

本研究では、研磨試料は厚さ $1.6 \mu\text{m}$ の銅薄膜付きのシリコンウエハ (サイズ: $10 \times 10 \text{mm}$) を使用し、あらかじめ初期粗さを 20nm RMS 程度に調整した。研磨圧力は 25kPa とし、スピンドルと回転ステージはともに 60rpm で回転させた。研磨パッドは IC1000 (Nitta Haas) を用いた。なお、本加工実験では、スラリーは研磨前に 5ml 全て供給し、研磨中に新たなスラリーの供給や廃液の排出、研磨パッドのドレッシングは行わなかった。

4. C-nano 粒子・スラリーの研磨特性

4.1 水酸化フラーレンの研磨特性

4.1.1 研磨作用の基本的性質

まず、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ を加えない時 ($0 \text{wt}\%$) と $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ 濃度を $0.1 \text{wt}\%$ とした時のスラリーを用いて研磨実験を行った。研磨後の試料表面を、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いて計測した結果を図3に示す。図3(a)の研磨面の表面粗さは 10.5nm RMS (Root Mean Square) と平滑化が十分でないうえ、大きなスクラッチが多数残っている。それに対し、図3(b)では 0.6nm RMS の均一な平滑面が得られ、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ スラリーが優れた研磨特性を持つことがわかる。

研磨開始と共に RMS は減少し始め、 120s 研磨を行うと研磨面粗さが 1nm RMS 以下に達する。さらに 360s まで研磨を行うと、 0.6nm RMS という高度な平滑面が広範囲で安定的に得られる。また、約 $1 \mu\text{m}$ 近い Cu 膜が除去されていることが、断面の SEM 像から確認されている。さらに、加工レート

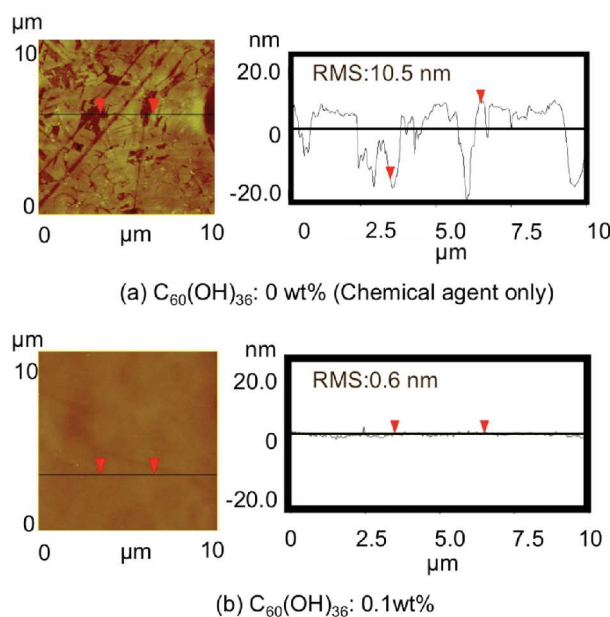


図3 水酸化フラーレン・スラリーによる研磨効果と表面粗さ

(Material Removal Rate; MRR) の評価においても、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ スラリーは最も良い RMS を達成しているうえ、砥粒径が 1nm 程度と小さいにも関わらず、粒径 20nm 程度のコロイダルシリカよりも加工レートが高く、粒径 120nm のコロイダルシリカに迫る MRR を示す。したがって、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ は通常の機械的材料除去による砥粒作用に加え、Cu に対する化学的作用によって加工レートを促進している可能性があると推測されている。

4.1.2 水酸化フラーレンによる銅の溶解

水酸化フラーレンと銅の化学的作用に着目し、平滑化特性との関係性を調べた。一般に Cu-CMP の加工メカニズムでは、スラリーを構成する化学種と銅の化学反応特性として、(1) エッチングによる Cu の溶解作用と、(2) 表面反応層の生成とその機械的除去が Cu の除去要因として考慮される。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ による銅の溶解作用の可能性について、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ 水溶液による Cu のウェットエッチング実験と、溶液の酸化作用の強さの指標である、酸化還元電位 (Oxidation Reduction Potential; ORP) を測定した。初期粗さ 1.9nm RMS 程度の Cu ウエハを、 $0.1 \text{wt}\%$ の $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ 水溶液に 360min 浸漬し、エッチング実験終了後の表面粗さを AFM で測定した結果 ([] の RMS), ORP 値および研磨後の RMS をまとめた

結果を図4に示す。C₆₀(OH)₁₆やC₆₀(OH)₂₆の水溶液では、RMSに変化が見られないのに対して、C₆₀(OH)₄₀やC₆₀(OH)₄₄の場合はRMSが大きく増加し、特にC₆₀(OH)₃₆が最も大きいRMSを示した。エッチング実験終了後のRMSが大きくなるC₆₀(OH)_n水溶液ほど、Cuとの化学反応性が高いと評価すると、酸化還元電位が高いC₆₀(OH)_n水溶液ほどエッチング作用が強く、スラリーの研磨特性が高くなる傾向が見られる。さらに、720 min浸漬したC₆₀(OH)_n水溶液に対し、誘導結合プラズマ質量分析装置による銅イオン濃度測定を行った。その結果C₆₀(OH)₂₆とC₆₀(OH)₃₆では、それぞれ12.0ppm、1.9ppmの銅イオンが検出され、銅を溶解する作用を持つことが明らかにされている。

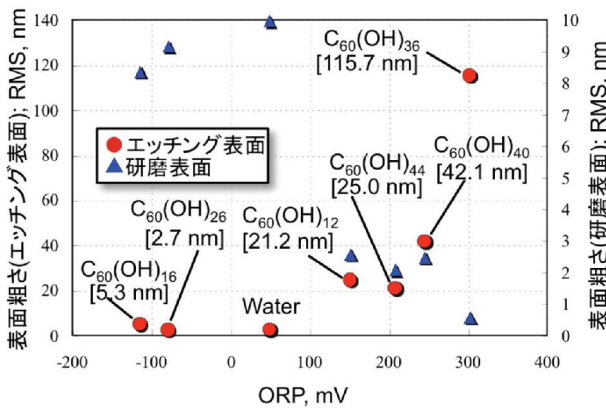
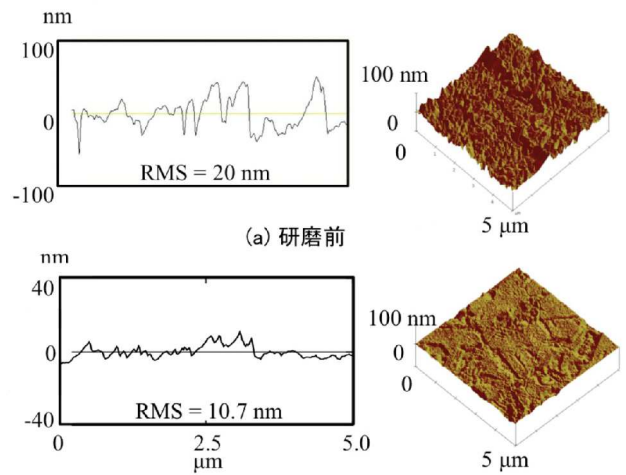


図4 エッチング表面と研磨表面の酸化還元電位(ORP)と表面粗さの比較

4.2 ND-PGの研磨特性

4.2.1 ナノダイヤモンドの材料除去作用

ポリグリセロール (free-PG) のみとND-PGとの研磨効果の違いを比較するため、ポリグリセロールのみを0.1wt%加えた場合の研磨効果について、10分間の研磨によって調査した。銅表面をAFMによって測定した結果を図5に示す。測定領域は5 μm × 5 μmとした。これより、研磨前の銅表面 (図5(a)) はおよそ20 nm RMS程度の表面粗さを持つことがわかる。つぎに、free-PGスラリーによる研磨面のAFM測定結果を図5(b)に示す。高い親水性を持つポリグリセロールであるが、研磨面は10.7 nm RMSにとどまり、十分な平滑面を得られないことがわかる。従って、ND-PGスラリーでは、ナノダイヤモンドによる材料除去作用が研磨特性に関与していると推測できる。



(b) ポリグリセロールのみを用いた研磨結果

図5 ポリグリセロールによる研磨効果の検証

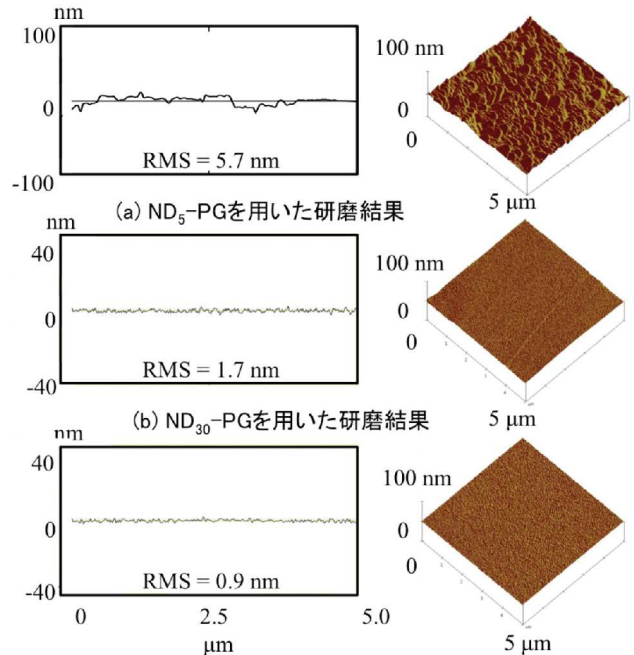


図6 ND-PG・スラリーによる研磨効果と表面粗さ

4.2.2 ND-PGの研磨効果

ND₅-PG, ND₃₀-PGおよびND₁₀₀-PGを添加した3種類のスラリーを用いて10分間の研磨を行い、平滑化特性を比較した。なお、粒径5nm, 粒径30nmおよび粒径100nmのナノダイヤモンドを核とする砥粒を、それぞれND₅-PG, ND₃₀-PGおよびND₁₀₀-PGと表記する。AFMによる表面粗さ測定結果を図6に示す。ND₅-PG (図6(a)) の場合は表面粗さが5.7 nm RMSと、十分な平滑面が得られなかったのに対し、ND₃₀-PG (図6(b)) とND₁₀₀-PG (図6(c))

を用いた研磨では、表面粗さがそれぞれ1.7nmRMSと0.9nmRMSに到達し、砥粒粒径の大きいND-PGスラリーには高い平滑化作用があることがわかる。

ND-PGは、核となるナノダイヤモンドの粒径によってND-PGの粒径も変化し、ND₁₀₀-PGはND₃₀-PGおよびND₅-PGよりも粒径が大きく、質量パーセント濃度を基準として作製したスラリーに含まれる砥粒数も少ない。一般の砥粒が有する機械的作用の観点から推測すれば、粒径の大きい砥粒は、銅表面と研磨パッドの間において砥粒一点に作用する応力が増加するため、銅表面の歪みも増加する¹³⁾。つまり、粒径の増加に伴い、表面粗さは粗くなると思われる。しかし、ND₁₀₀-PGによる研磨面の表面粗さが最良であったことから、ND-PGスラリーによる研磨では、砥粒の機械的作用だけでなく、材料除去を促進する化学的作用も研磨特性に関与していると推察される。

4.3 研磨特性の比較評価

従来CMPの砥粒として用いられている3.0wt%のコロイダルシリカ(SiO₂)スラリーおよび0.1wt%のC₆₀(OH)₃₆スラリーと、最も良い平滑化特性を示したND₁₀₀-PGスラリーを用いて、研磨時間と表面粗さとの関係を比較した。研磨時間を1～15分間で変化させ、3回の繰り返し実験を行ったときの、研磨時間と表面粗さの関係を図7に示す。なお、エラーバーは最大値と最小値を表す。いずれのスラリーを利用した場合においても、初期研磨においては研磨状態が安定しないものの、研磨時間が5分間以上になると良好な研磨面となっており、10分間以内の研磨によって2nmRMSを下回る平滑面が得られている。ND₁₀₀-PGは比較的大きな粒径であるにもかかわらず、高度な研磨特性を有しているといえる。

さらに、研磨レートを調べた結果、ND₁₀₀-PGの場合は、濃度0.5wt%において180nm/minに達するのに対し、コロイダルシリカでは濃度が3.0wt%であるにもかかわらず150nm/minを下回る。この結果より、ND₁₀₀-PGは機械的作用が支配的であることとともに、従来のコロイダルシリカよりも低濃度で高研磨レートを実現できるという優位性が確認されている。ナノダイヤモンド粒子は疎水性であり、ダイヤモンド砥粒に付随する水酸基によって非常に

薄い銅反応層が形成されることが示唆されている¹⁴⁾。従って、ND₁₀₀-PGの研磨メカニズムは、機械的作用が支配的でありながらも、ポリグリセロール由来の多数の水酸基が含まれるため、何らかの銅反応層を形成する化学的作用により、高い研磨レートが実現されると推察される。

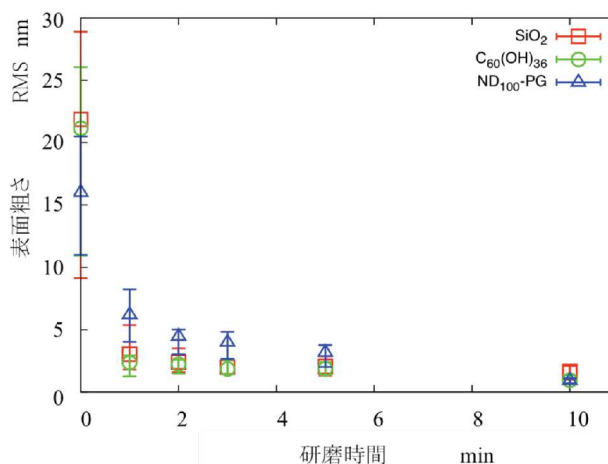


図7 ND-PGスラリーによる研磨時間と表面粗さの関係

5. C-nano 粒子の研磨メカニズム解析

5.1 SERSによる化学反応過程の解析方法

C-nano 粒子・スラリーによるCu-CMPの化学的研磨メカニズムを解明するためには、研磨加工の状態に近い液中において、CuとC-nano粒子の反応をin-situで測定評価可能な手法によって、研磨過程で銅表面に生成/除去される極微少な表面反応層の化学反応過程を分析する必要がある。そこで、Cu薄膜に生成した表面プラズモンにより、C-nano粒子やナノメートルオーダーの表面反応層による微弱なラマン散乱光を増強し、高感度なラマン分光手法であるSERSに基づいた、新たな分析手法を開発した¹⁵⁾。その基本原理を図8に示す。Cu薄膜をガラス側から臨界角以上の角度でレーザー照射すると、C-nano粒子水溶液側の銅表面層に表面プラズモンが発生する。表面プラズモン場は界面から指数関数的に減少し、数10nmの領域に局在化するため、界面に存在する物質からのラマン散乱光のみが増強される。従って、銅表面に存在するC-nano粒子と、Cuとの化学反応過程を高感度に検出することが可能となる。実際の計測系の構成を図9に示す。ガラス基板に膜厚25nmのCu薄膜を蒸着した試料を用いて、C-nano粒子・スラリーに浸漬させる。励起光は、平

行光がCu薄膜を臨界角以上で照射するように油浸対物レンズに入射させ、表面プラズモンにより励起された分子によるラマン散乱光は後方散乱光（伝搬型SERSスペクトル）を測定する。

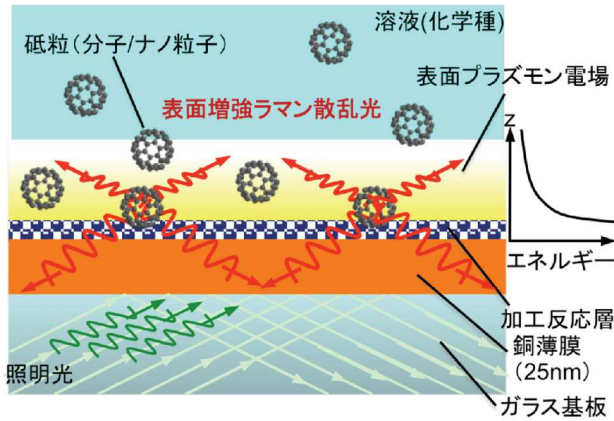


図8 表面増強ラマン散乱分光法 (SERS) によるカーボンナノ粒子化学研磨過程の in situ 解析

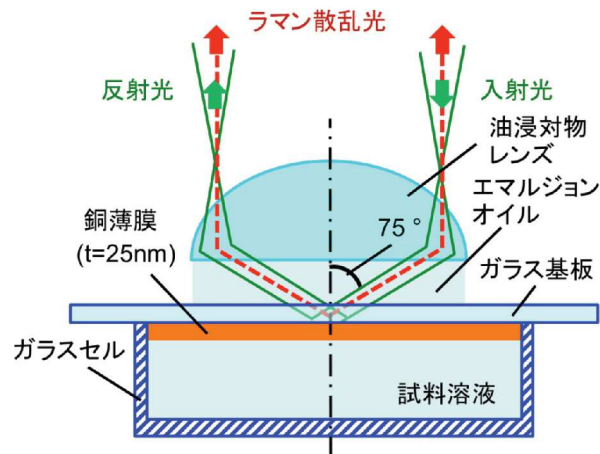
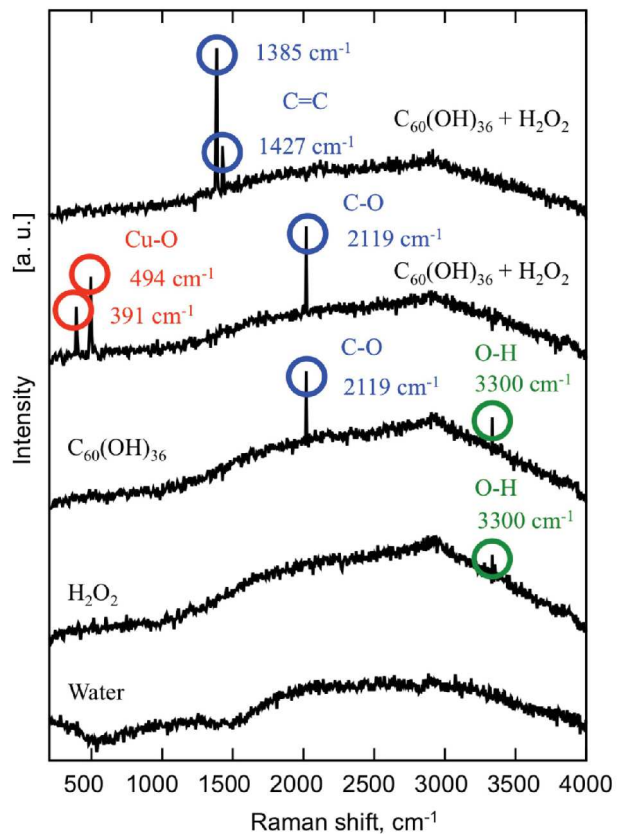


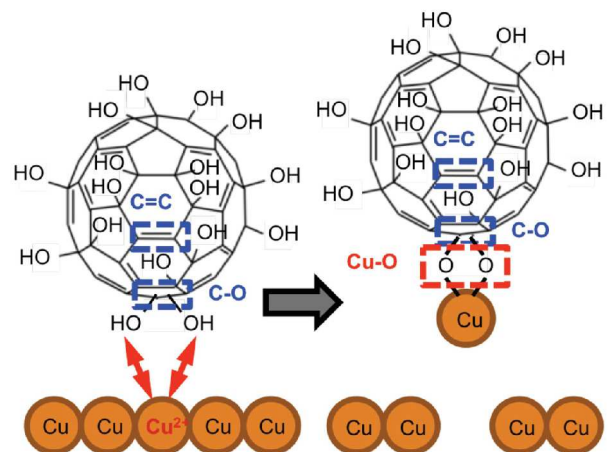
図9 銅薄膜試料による SERS 光学系の基本構成 ガラス基板

5. 2 水酸化フラーレンの化学的研磨メカニズム解析

伝搬型 SERS スペクトルによって解析した、銅表面における $C_{60}(OH)_{36}$ の化学反応過程を図10に示す。図10(a)のラマンスペクトルより、蒸留水のみではピークは検出されないが、 $C_{60}(OH)_{36}$ を加えると 2019 cm^{-1} と 3330 cm^{-1} にピークが現れる。これは $C_{60}(OH)_{36}$ 分子に含まれる C-O 結合および O-H 結合の振動を反映している。また、過酸化水素のみを加えた場合には、 3300 cm^{-1} に O-H 結合のピークが検出される。さらに過酸化水素と $C_{60}(OH)_{36}$ を加えた



(a) SERS ラマンスペクトル



(b) $Cu-C_{60}(OH)_{36}$ 分子と表面銅原子との相互作用

図10 SERS による水酸化フラーレンの化学研磨特性解析結果

場合、 500 cm^{-1} 以下にピークが確認された。これは Cu-O 結合に由来するものである。このとき同時に 2019 cm^{-1} に C-O 結合のピークも存在し、時間経過とともに $C_{60}(OH)_{36}$ 分子の C=C 結合を反映した 1385 cm^{-1} や 1427 cm^{-1} のピークも検出されることから、図10(b)に示すように、銅表面に $C_{60}(OH)_{36}$ 分子が

吸着する化学反応過程が分子レベルで検出されていることがわかる。伝搬型SERSスペクトル解析の結果は、表面反応層のXPS分析から推定された化学反応過程と良い一致を示しており、さらに $C_{60}(OH)_n$ スラリーを構成する各化学種とCuとの化学反応過程を詳細に解析することにより、水酸化フラーレンの化学的研磨メカニズムがより明らかになると考えられる。

5. 3 ND-PGの化学的研磨メカニズム解析

銅薄膜とND-PG水溶液を用いて、伝搬型SERSスペクトルを解析した結果を図11に示す。一般に、最も結晶性の高い炭素であるダイヤモンドでは、 1333 cm^{-1} 付近に強い1本の急峻なラマンピークが観察されることが知られており、ND-PGでも同様のピークが検出されることが報告されている¹⁶⁾。本実験においてもダイヤモンドのピークが得られており、銅表面近傍にND-PG分子が存在することが示唆される。 3400 cm^{-1} 付近のブロードなピークはO-H結合だと考えられる。ポリグリセロールの構造はナノダイヤモンド表面から樹状に広がるため、多数の水酸基を含む。O-H結合のピークはこの水酸基によって現れた可能性がある。ナノダイヤモンドは結晶性が高く、同じ体積のフラーレンよりも質量が大きい。そのため、同等の質量濃度の $C_{60}(OH)_{36}$ と比較すると、その粒子数は圧倒的に少ない。よって、ナノダイヤモンドを示す 1333 cm^{-1} の急峻なピークの検出に成功していることから、伝搬型SERSの感度の高さを示しているといえる。

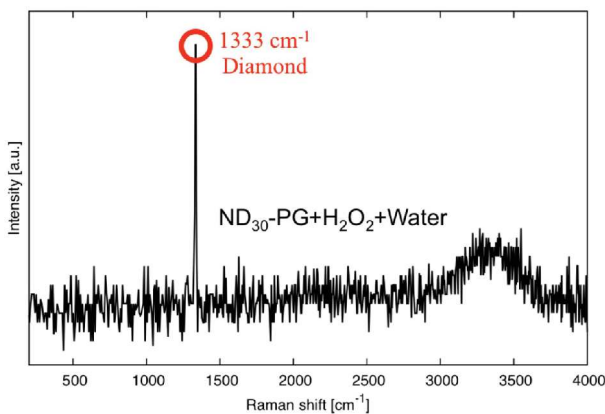


図11 SERSによるポリグリセロールナノダイヤモンドの化学研磨特性解析結果

6. おわりに

C-nano粒子をスラリーの構成要素として利用する、新たなCu-CMPを提案し、高い平滑化精度と加工レートを示し、優れた研磨特性を有することを明らかにした。化学機械研磨は、スラリーに含まれる添加剤による、表面の酸化やエッチング、酸化膜や不働態膜など表面反応層の形成による化学的作用と、砥粒による表面反応層の機械的除去が同時進行する、複雑な研磨加工技術である。そのためプロセスパラメーターが極めて多い。さらに、その加工メカニズムにも未解明の部分がある。そのため、加工条件設定のために、多大な労力と時間を要する試行錯誤的な研磨実験が行われており、しかも必ずしも最適であるかどうかはわかっていない。

C-nano粒子を用いたCu-CMPの研究においては、当初、ナノ砥粒としての機械的作用を期待した、水酸化フラーレンやポリグリセロールナノダイヤモンド粒子などのC-nano粒子が、機械的作用だけでなく、化学的作用にも関与していることが明らかとなってきており、従来の化学機械研磨よりも、さらに複雑な加工メカニズムに基づいている可能性がある。今後、加工メカニズムのより詳細な解明が進めば、加工条件の最適化だけでなく、C-nano粒子を機能的ナノ砥粒として利用する、新たなナノ機械化学加工技術への展開も期待される。

謝辞

本研究はJSPS科研費「挑戦的萌芽研究」,「基盤研究B」の助成を受けたものです。本研究の遂行にあたり、ポリグリセロール修飾ナノダイヤモンドの合成および提供をいただいた、京都大学の小松直樹教授に深謝致します。

参考文献

- 1) 前田和夫：半導体製造における精密加工，精密工学会誌，73，1 (2007) 40.
- 2) 土肥俊郎：詳説 半導体CMP技術，工業調査会 (2000).
- 3) 田近英之，高谷裕浩，林 照剛，田名田祐樹，小久保研，鈴木恵友：水酸化フラーレンスラリーを用いたCu-CMP加工に関する研究：精密工学会誌，75，4(2009)489.
- 4) Y. Takaya, H. Tachika, H. Hayashi, K. Kokubo,

- K. Suzuki: Performance of Water-soluble Fullerenol as Novel Functional Molecular Abrasive Grain for Polishing Nanosurfaces: *Annals of the CIRP*, 58, 1 (2009) 495.
- 5) Y. Takaya, H. Kishida, H. Hayashi, M. Michihata, K. Kokubo: Chemical Mechanical Polishing of Patterned Copper Wafer Surface using Water-soluble Fullerenol Slurry: *Annals of the CIRP*, 60, 1 (2011) 567.
- 6) 村井亮太, 高谷裕浩, 林 照剛, 道畑正岐, 小松直樹: ポリグリセロール修飾ナノダイヤモンドを用いた銅膜の平坦化加工に関する研究, 砥粒加工学会誌, Vol.58, No.2 (2014) 97.
- 7) L. Y. Chiang, L. Y. Wang, J. W. Swieczewski, S. Soled, S. Cameron: Efficient Synthesis of Polyhydroxylated Fullerene Derivatives via Hydrolysis of Polycyclosulfated Precursors: *Journal of Organic Chemistry*, 59(14), (1994)3960.
- 8) S. Wang, P. He, J. M. Zhang, H. Jiang, S. Z. Zhu: Novel and Efficient Synthesis of Water-Soluble Fullerenol by Solvent-Free Reaction: *Synthetic Communications*, 35, (2005)1803.
- 9) Li J., A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa: C60 Fullerenol Formation catalyzed by Quaternary Ammonium Hydroxides: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993)1784.
- 10) K. Kokubo, S. Shirakawa, N. Kobayashi, H. Aoshima and T. Oshima: Facile and scalable synthesis of a highly hydroxylated water-soluble fullerenol as a single nanoparticle: *Nano Research*, Volume 4, Number 2, (2011)204.
- 11) K. Kokubo, K. Matsubayashi, H. Tategaki, H. Takada, T. Oshima: Facile Synthesis of Highly Water-Soluble Fullerenes More Than Half-Covered by Hydroxyl Groups: *ACS Nano*, 2(2), (2008)327.
- 12) L. Zhao, T. Takimoto, M. Ito, N. Kitagawa, T. Kimura and N. Komatsu: Chromatographic Separation of Highly Soluble Diamond Nanoparticles Prepared by Polyglycerol Grafting, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 6 (2011) 1388.
- 13) G. Fu, A. Chandra, S. Guha, G. Subhash: A Plasticity-Based Model of Material Removal in Chemical-Mechanical Polishing (CMP), *IEEE Transactions on Semiconductor manufacturing*, 14, 4 (2001) 406.
- 14) Ying Li, Junzi Zhao, Ping Wu, Yong Lin, S. V. Babu, Yuzhuo Li: Interaction between abrasive particles and film during chemical-mechanical polishing of copper and tantalum, *Thin Solid Films*, 497 (2006) 321.
- 15) Y. Takaya, M. Michihata, H. Hayashi, M. Ryota, K. Kazumasa: Surface analysis of the chemical polishing process using a fullerenol slurry by Raman spectroscopy under surface plasmon excitation: *Annals of the CIRP*, 63,1 (2013) 571.
- 16) Li Zhao, Tatsuya Takimoto, Masaaki Ito, Naoko Kitagawa, Takahide Kimura, Naoki Komatsu, "Chromatographic Separation of Highly Soluble Diamond Nanoparticles Prepared by Polyglycerol Grafting". *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (6) (2011)1388.

