

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05750

研究課題名(和文) 精密研磨用砥粒/ワーク界面における化学的相互作用の直接評価

研究課題名(英文) Evaluation of Chemical Reactivity between CMP Abrasives and Work during Precision Polishing

研究代表者

川原 浩一 (KAWAHARA, KOICHI)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：00302175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：化学機械研磨(CMP)用砥粒について、砥粒の「化学的作用」に着目した検討を行った。サファイア基板のCMPの温度依存性から化学作用性を評価した。その結果、砥粒が一種の触媒のように振る舞い、Al-O結合の切断に必要な活性化エネルギーを低下していること、C面と比較して研磨速度が低いA面では、化学作用のメカニズムは同じであるが、研磨活性点の数が少ないことが示唆された。ガラス研磨用セリア系砥粒では、大きさ、形状、強度を揃えた粒子を合成し、粒子表面のCe³⁺の割合を変化させた結果、化学作用性にはセリウムの価数変化が重要な役割を果たしていることが実験的に確認され、最適なCe³⁺の割合の存在が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Polishing properties using abrasives that are used for chemical-mechanical polishing (CMP) were subjected in connection with chemical reactivity between abrasives and work surface. The evaluation of the temperature dependence of sapphire CMP revealed that the activation energy for debonding of Al-O would be lowered as a result of chemical reaction between abrasives and sapphire works. Results of the comparison of the temperature dependence of CMP for C and A planes suggested that A plane would have less active points for polishing than C plane, as a result, the removal rate of A plane was lower than that of C plane although the CMP mechanism would be the same. The CeO₂ abrasives with the same particle size, the same particle shape, the same particle strength but different contents of Ce³⁺ were successfully synthesized by spray pyrolysis. The glass polishing properties using these abrasives revealed that there would be the optimum ratio of Ce³⁺ for glass polishing.

研究分野：工学

キーワード：化学機械研磨 化学作用性

1. 研究開始当初の背景

ハードディスク用基板やスマートホン、フラットパネルディスプレイに用いられるガラス基板の超平滑化加工や、LED用サファイア基板の高効率・高品位研磨、パワー半導体用のSiCやダイヤモンド基板研磨など、精密研磨は様々な分野で製品の品質や価格を左右する重要な技術である。化学機械研磨(CMP)とは、研磨中にワークに対して化学的な作用と機械的作用を同時に施すことにより、単に高硬度材料を砥粒として用いるよりも高効率で高品位な研磨を行う技術である。特に、砥粒材料そのものがワークに対して「化学的作用」と「機械的作用」の両方を有する場合、ガラス精密研磨における酸化セリウム砥粒のように、非常に優れた砥粒材料となることが知られている(例えば、L.M. Cook, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**(1990),152.)。ワークに対して「化学的作用」と「機械的作用」を併せ持つような砥粒材料開発は今後の精密研磨用砥粒材料開発において、鍵となる重要な開発指針となる。しかしながら、一般には研磨対象としているワークに対して、「化学的作用」と「機械的作用」の両方をバランスよく有する単一の材料を探索することは非常に困難であり、優れたCMP用砥粒の新規材料開発はなかなか進展しないのが現状である。研究代表者らは、これまでガラス精密研磨用砥粒開発において、単一の砥粒材料が「化学的作用」と「機械的作用」を併せ持っていない場合でも、「化学的作用」が非常に強い材料と、「機械的作用」が非常に強い材料をナノレベルで複合化することで、砥粒として優れたCMP特性を発現可能であることを明らかにしてきた(Honma *et al.*, *J. Ceram. Soc., Japan*, **120**(2012), 295.)。

この「ナノ分散砥粒」の技術によって、今後新しい砥粒材料開発が加速するものと期待される。すなわち、研究代表者らは、砥粒材料に、ワークに対する「化学的作用」と「機械的作用」を「ナノ複合砥粒」技術によって望みのバランスで導入し、優れたCMP用砥粒開発を行うことが可能であるとの考えに至った。砥粒とワークとの「化学的作用」については、砥粒材料とワークとの間のチャージの授受、および研磨用スラリーの分散媒である水の影響が大きいことがこれまでの研究で明らかとなってきている(Ozawa *et al.*, *J. Surface Sci. Soc., Japan*, **33**(2012), 351.)。しかしながら、「化学的作用」と「機械的作用」のバランスによって優れたCMP用砥粒の開発を加速するためには、「化学的作用」と「機械的作用」を定量的に評価することが必要不可欠である。「機械的作用性」は硬度や弾性定数など、その尺度の候補についてはいくつか考えられるが、化学作用性の尺度については、これまで全くそのような議論をされたことがない。以上が本研究開始当時の本研究の背景である。

2. 研究の目的

本研究では、砥粒材料とワーク材料との「化学的作用」をどのように定量評価するかが鍵である。遊離砥粒による精密研磨では、ワークとパッド、砥粒、分散媒が絡む複雑なダイナミクスが生じている。本研究では、特にワークと砥粒の相互作用に注目し、砥粒/ワーク界面で生じている現象を捉えることが目的である。そこで、本研究では、CMPによる研磨中の温度変化に注目したサファイアCMP挙動の温度依存性や、砥粒表面のセリウムの価数変化に着目したガラス精密研磨用セリア系砥粒について検討し、CMPにおける化学研磨性について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、サファイア精密研磨の際に多用されているシリカ粒子、およびガラス精密研磨に多用されているセリア系粒子について検討を行った。上述した化学作用性に着目した検討を行う目的で、シリカ粒子によるサファイア研磨挙動の温度依存性とサファイア研磨挙動における研磨面方位による差違に関する検討、および種々のセリア系砥粒の合成と、キャラクタリゼーション、および種々のセリア系砥粒を用いた研磨挙動の評価と化学作用性の相関に関する検討を行った。

上記とでは、循環式研磨機でコロイダルシリカスラリーを用いてサファイア基板のCMPを行い、研磨パッド温度と研磨挙動を比較することで検討を行った。また、では、噴霧熱分解法を用いることで、大きさや形状が同じで、組成が異なるセリア系砥粒を合成し、粒子強度や表面のセリウムの価数に着目して検討を行った。

4. 研究成果

サファイア基板C面CMP挙動の温度依存性
サファイアは優れた機械的性質、化学的安定性、耐熱性、および光学特性を有しており、LED用基板やカバーガラスおよび高温高压用窓材料として用いられている。近年注目を集めている省電力化を可能とするグリーンデバイスとしてのLEDでは、一層の普及のために、LEDの高品位化とコスト削減が望まれている。サファイアの最終研磨には、一般にコロイダルシリカスラリーによる化学機械研磨(CMP)が用いられる。コロイダルシリカによるサファイア研磨は、シリカ粒子からサファイアへとチャージ移動が生じる、いわゆる化学的作用が生じ、Al-O結合が伸展して結合が弱まり、水分子によってAl-O結合が切断されるメカニズムが最近計算科学による研究で提唱されている(河口ら、*トライボロジスト*, **59**(2014), 46.)。サファイアのCMPにおいては、化学作用性が大きな影響を与えると考えられ、化学反応は一般に熱活性化過程であることから、温度依存性を評価するこ

とで、サファイア CMP における化学作用性について検討した。

図 1 は、サファイア C 面研磨を行った場合の研磨速度と、研磨試験中の研磨パッド表面温度の関係を示したものである。図 3 から、研磨速度は研磨パッド表面温度に依存して変化しており、研磨パッド表面温度の上昇とともに研磨速度が増加していることが分かる。

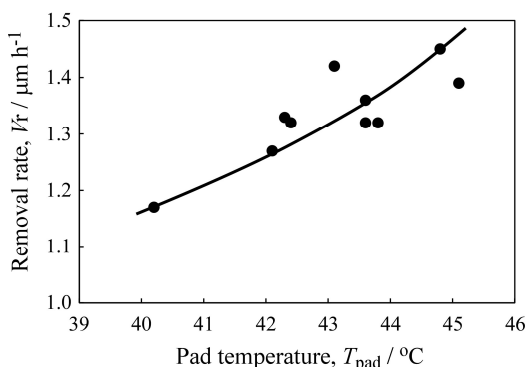


図 1 研磨速度とパッド温度の関係。

このことは、研磨領域の温度上昇とともに、サファイア C 面の CMP 効率が向上していることを示している。本研究で行った研磨試験では、温度範囲が 40 ~ 45 と比較的狭い。したがって、シリカ粒子やサファイア基板の機械的性質の温度依存性によって CMP における機械作用性の効果が現れているとは考えにくい。したがって、図 1 で認められたサファイア C 面研磨における研磨速度の温度依存性は CMP における化学作用性の温度依存性が現れたものであると考えられる。

研磨試験後のサファイア表面性状を白色光干渉顕微鏡で観察し、表面粗さの研磨パッド温度依存性を調べた結果、本研究で行った温度範囲においては、研磨後の表面性状は研磨パッド表面温度に依らず、平滑な表面を有しており ($R_a < 0.2 \text{ nm}$)、表面性状に及ぼす温度の影響は認められなかった。ただし、表面粗さは十分小さく、いずれの温度においても化学作用性と機械作用性による CMP が生じていたものと考えられる。

図 2 は、サファイア C 面研磨速度の対数を研磨パッド表面温度の逆数に対してプロットしたものである。図 2 から、両者の関係には比較的良好な直線関係が成り立っており、コロイダルシリカスラリーによるサファイア C 面研磨の研磨速度にはアレニウスの関係が成り立っていることを示している。この結果から、コロイダルシリカスラリーを用いた CMP 特性には、化学作用性が大きな影響を与えていると考えられる。また、図 2 の直線の勾配から見積もった活性化エネルギーは 30 kJ mol^{-1} であった。河口らによる計算機シミュレーション結果によると、サファイア C 面の CMP では、Si-O 結合から Al-O 結合へチャージの移動が生じ、Al-O 結合が伸展し、結合力が弱まった Al-O 結合へ H_2O が攻撃すること

で Al-O 結合が切断される。

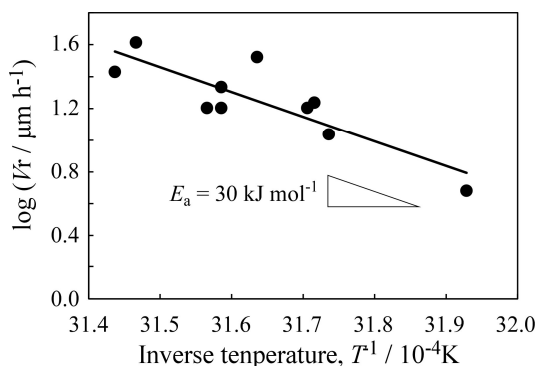


図 2 サファイア C 面研磨速度の対数と研磨パッド表面温度の逆数の関係。

したがって、サファイア CMP では、 SiO_2 からのチャージの移動あるいは伸展した Al-O 結合の切断が律速するものと考えられる。チャージ移動はキャリアとして電子あるいはプロトンによるメカニズムが考えられるが、いずれの場合にも速やかに進行すると考えられ、Al-O 結合の切断が律速過程であると考えられる。一般に、Al-O 結合は強固であるが、CMP においては、 SiO_2 がチャージを与えることで、一種の触媒作用が生じ、Al-O 結合の切断に必要な活性化エネルギーが 30 kJ mol^{-1} に低下している可能性が高いことが分かった。

基板面方位が異なるサファイア基板 CMP の温度依存性

次に、サファイア面方位によってサファイア CMP 挙動の温度依存性が異なるのかどうかについて検討を行った。

図 3 は、サファイア C 面および A 面の研磨速度を比較したものである。同じ研磨圧力、スラリー温度条件では、C 面の研磨速度が大きく、C 面の研磨速度は A 面の研磨速度の約 1.5 倍であることが分かる。

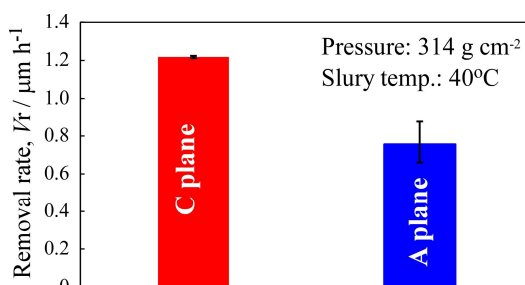


図 3 同一条件下で研磨した際のサファイア C 面と A 面の研磨速度。

図 4 は、C 面と A 面を研磨したした場合の研磨中の研磨パッド表面温度の変化を比較したものである。なお、これまでの研究で、研磨パッド表面温度は研磨環境中の湿度に大きく影響されることが分かっているため、図 6 には湿度の変化も示している。

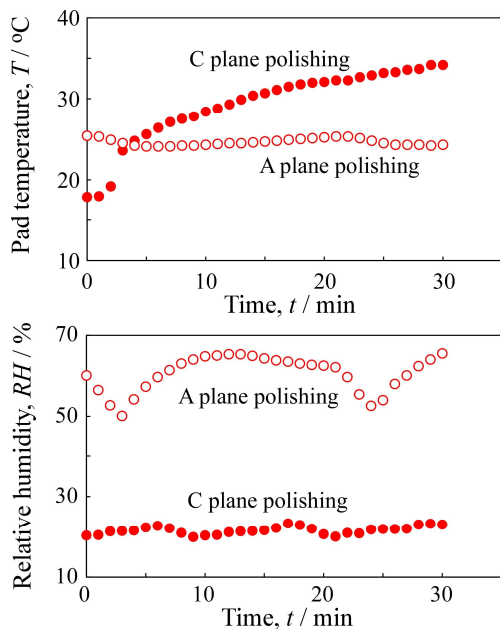


図 4 異なる面方位のサファイア研磨中の研磨パッドの温度変化と湿度変化。

図 4 では、研磨中の研磨パッド表面温度は、C 面研磨の場合には時間の経過とともに上昇しているのに対して、A 面研磨の場合には温度上昇がほとんど認められない。一方、研磨中の湿度に注目すると、湿度は A 面研磨時の方が高く、研磨パッド表面温度の違いは湿度の違いからは説明できない。すなわち、C 面研磨と A 面研磨では、同じ条件で研磨した場合に研磨場における発熱挙動が異なることを示しており、発熱量は C 面研磨の方が大きい。また、サファイアの研磨速度は、研磨領域の温度が高いほど大きくなることが知られている。すなわち、研磨領域における発熱挙動の違いが、同じ条件下で研磨した場合の C 面と A 面の研磨速度の差の原因であると考えられる。しかしながら 図 4 では、研磨領域の温度の差が 10 程度であるのに対して、研磨速度は約 1.5 倍の違いが生じている。したがって、C 面と A 面の研磨速度の差を研磨領域の温度の違いだけに帰着することは難しい。

図 5 は、研磨速度の対数を研磨パッド表面温度の逆数に対してプロットしたものである。

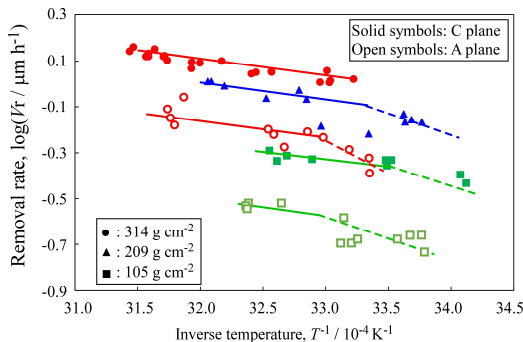


図 5 種々の研磨荷重における面方位が異なるサファイアの研磨速度の対数と研磨パッド表面温度の逆数の関係。

図 5 から、各研磨荷重条件下では、C 面、A 面に関わらず両者の関係には比較的良好な直線関係が成り立っており、コロイダルシリカスラリーによるサファイア研磨の研磨速度にはアレニウスの関係が成り立っていることが分かる。また、同じ荷重条件における C 面と A 面の研磨速度と温度の関係は一致しておらず、C 面と A 面の研磨速度の差は研磨領域の温度の差だけが原因ではないことを示している。また、C 面、A 面ともに、低温側で勾配が大きくなる傾向が認められる。このことは、研磨速度の律速メカニズムが変化していることを示唆しているが、現段階ではどのようなメカニズムの変化が生じているのかについては不明である。また、高温側と低温側の遷移温度は C 面と A 面で異なっていることも示唆された。図 5 において、C 面研磨速度の荷重依存性に注目すると、図 5 の直線関係の勾配はほとんど同じであることから、研磨速度の荷重依存性は前指数項の違いすなわち、研磨活性点の数の違いに起因していることが示唆される。同様のことが A 面研磨の場合の荷重依存性でも認められる。一方、上述したように、同じ荷重条件および同じ研磨領域温度で比較した場合には、C 面の方が A 面よりも大きな研磨速度が得られている。図 5 では、直線の勾配がほぼ同じで、切片が異なっていることから、C 面と A 面の研磨速度の違いの原因は、研磨荷重および研磨領域の温度が同じであっても研磨活性点の数が異なっている可能性が高い。すなわち、表面のステップ等、研磨の起点となる研磨活性点を増加することで、CMP の能率が向上することが示唆された。

セリア系砥粒を用いた検討

次に、砥粒表面の価数変化が重要な化学作用性を生じていると考えられているセリア系砥粒について検討を行った。一般に用いられているセリア系砥粒は純粋な CeO_2 ではなく、La が固溶していることが多い。La は 3 価であるため、La が固溶することで電気的中性条件によって酸素欠損が導入され、3 価のセリウムが増加する。その結果、La の固溶によって研磨特性が向上していることが考えられる。一方で、La を固溶していないセリア砥粒であっても、比較的良好な研磨特性が得られることも知られている。そこで、本研究では、噴霧熱分解法により La 無添加および La 添加セリアの球状粒子を合成し、熱処理温度と研磨特性、および粒子表面のセリウムの価数評価を行い、ガラス精密研磨特性に及ぼすセリア系砥粒への La 添加の影響について検討した。

図 6 は合成した La 無添加および La 添加セリア粒子の SEM 観察結果である。また、SEM 像から求めた粒子径分布も同時に示した。

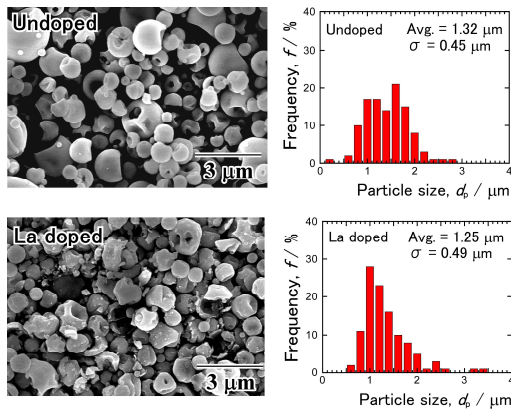


図 6 噴霧熱分解法で合成した La 無添加および La 添加セリア粒子の SEM 像と粒子径分布。

図 6 から分かるように、噴霧熱分解法で合成することで、La 添加の有無によらず、ほぼ同様の粒子形状、粒子径を有する砥粒を合成可能であった。また、XRD 測定の結果、La 添加の有無によらずいずれも蛍石構造単相の砥粒であることが分かった。

図 7 は、種々の温度で仮焼した砥粒の粒子強度を評価した結果をまとめたものである。粒子強度のバラツキは大きいものの、La 添加の有無や仮焼温度によらず粒子強度はほぼ一定であることが分かった。

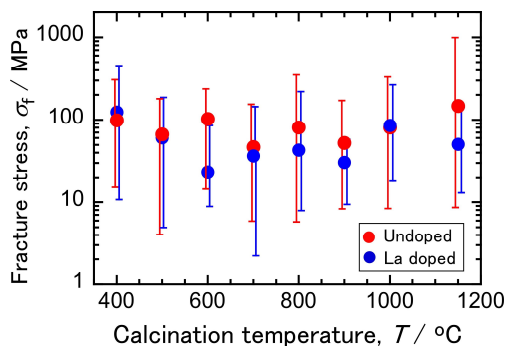


図 7 種々の温度で仮焼した La 無添加および La 添加セリア粒子の粒子強度

SEM 観察や粒子強度評価の結果、本研究で合成した砥粒の場合、研磨特性への粒子形状、大きさ、粒子強度の影響はほぼ同様であるものと考えられる。

図 8 は種々の温度で仮焼した砥粒表面における 3 価のセリウムの割合を調べた結果である。図 8 から、La 添加の有無によらず砥粒表面における 3 価のセリウムの割合は仮焼温度に依存して変化していることが分かる。ただし、La 無添加と La 添加の場合では仮焼温度による 3 価のセリウムの割合は異なっている。いずれの場合でも 3 価のセリウムの割合は仮焼温度に対して単調には変化しておらず、複雑に変化していることが分かった。これらの結果から、粒子形状や粒子サイズ、粒子強度がほぼ一定で、砥粒表面における 3 価のセリウムの割合が異なることが明らかとなった。

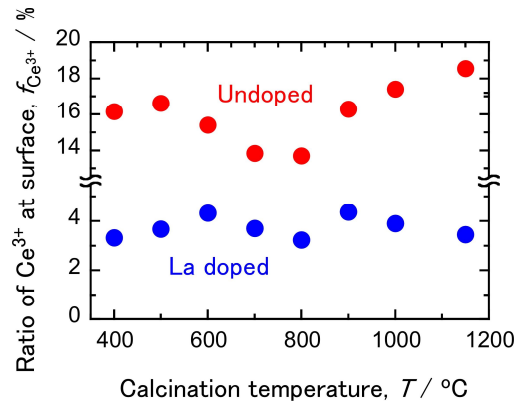


図 8 種々の温度で仮焼した La 無添加および La 添加セリア粒子表面の Ce^{3+} の割合。

そこで、これらの砥粒を用いてガラスを研磨した際の研磨速度を、砥粒表面における 3 価のセリウムの割合に対してプロットしたものを図 9 に示す。

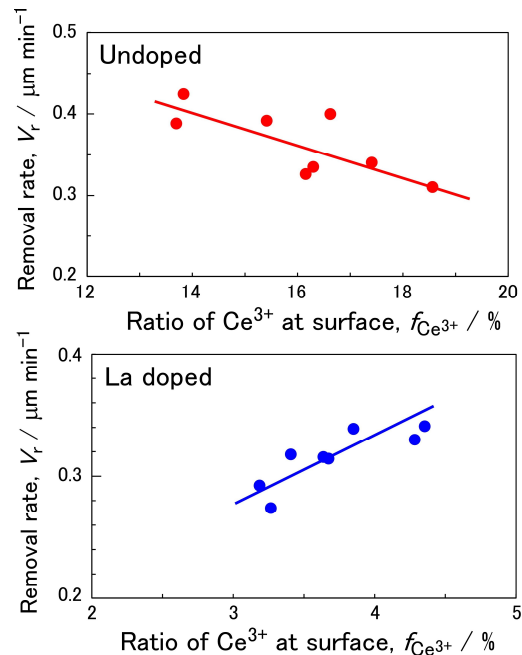


図 9 砥粒表面の Ce^{3+} の割合と研磨速度の関係。

図 9 から、研磨速度と 3 価のセリウムの割合の間には良い相関が認められることが分かる。セリウムの 3 価⇔4 価の変化がセリアとガラスの間の化学作用に重要な役割を担うことを考えると、本研究で認められた研磨速度の変化は、粒子表面における 3 価のセリウムの割合が変化したことによる化学作用性が変化した結果であると考えられる。一方、研磨速度の 3 価のセリウム依存性は La 添加の有無によって異なっていることが分かった。すなわち、La 添加の場合には、3 価のセリウムの割合の増加によって研磨速度が向上するのに対して、無添加の場合には 3 価のセリウムの割合の増加に伴い研磨速度が低下する。これらの結果から、La 添加の有無によ

て、化学作用に重要な役割を担っているものが、3 価のセリウムか 4 価のセリウムかが変化していることが示唆された。

また、図 9 からは、La 添加の有無に依らず、ガラスに対してセリウムが作用していると考え、 Ce^{3+} の割合が 10% 程度の時に最も研磨測定が向上することが示唆される。このことは、最適な Ce^{3+} の割合が存在することを強く示唆するものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

- (1) T. Sugimoto, S. Suda, K. Kawahara, "Change in Slurry/Glass Interfacial Resistance by Chemical Mechanical Polishing", MRS Advances, 2(2017), 2205. DOI: 10.1557/adv.2017.335 (査読有)
- (2) T. Suzuki, K. Kawahara, "Effect of Calcination Temperature of CeO_2 Abrasive for Glass Polishing", Proc. of 16th Intern. Conf. on Precision Eng., (2016), P33-8148. (査読有)
- (3) T. Sugimoto, S. Suda, K. Kawahara, "Relationship between Solution/Glass Interfacial Resistivity and Glass Polishing Properties using Ceria Abrasives", Proc. of 16th Intern. Conf. on Precision Eng., (2016), C110-8106. (査読有)

[学会発表](計 12 件)

- (1) 川原浩一, 鈴木雅也, 須田聖一, "種々の温度で仮焼した La 無添加および添加酸化セリウムによるガラス研磨特性", 精密工学会 2017 年度秋季大会, 2017 年 9 月 20 日, 豊中.
- (2) 杉本拓, 須田聖一, 川原浩一, "界面導電性評価による化学研磨由来水和層の評価", 2017 年精密工学会春季大会学術講演会, 2017 年 3 月 13 日, 東京.
- (3) 鈴木俊正, 川原浩一, 鈴木雅也, "ガラス精密研磨用セリア砥粒特性に及ぼす La 添加の影響", 日本セラミックス協会平成 28 年度東海支部学術研究会, 2016 年 12 月 10 日, 名古屋.
- (4) T. Sugimoto, S. Suda, K. Kawahara, "Change in Slurry/Glass Interfacial Resistance by Chemical Mechanical Polishing", 2016 MRS Fall Meeting & Exhit, 2016 年 11 月 27 日, Boston.
- (5) T. Suzuki, K. Kawahara, "Effect of Calcination Temperature of CeO_2 Abrasive for Glass Polishing", 16th Intern. Conf. on Precision Eng., 2016 年 11 月 14 日, Hamamatsu.
- (6) T. Sugimoto, S. Suda, K. Kawahara, "Relationship between Solution/Glass

Interfacial Resistivity and Glass Polishing Properties using Ceria Abrasives", 16th Intern. Conf. on Precision Eng., 2016 年 11 月 14 日, Hamamatsu.

- (7) 鈴木俊正, 川原浩一, 鈴木雅也, "ガラス研磨用 CeO_2 砥粒の仮焼条件が化学機械研磨特性に与える影響", 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016 年 11 月 5 日, 豊橋.
- (8) 鈴木俊正, 川原浩一, "噴霧熱分解法による La 添加 CeO_2 砥粒の合成とガラス研磨特性", 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 7 日, 東広島.
- (9) 杉本拓, 須田聖一, 川原浩一, 鈴木俊正, "噴霧熱分解法で合成したセリア系砥粒の研磨特性と表面導電性", 2016 年精密工学会秋季大会学術講演会, 2016 年 9 月 6 日, 水戸.
- (10) 杉本拓, 須田聖一, 川原浩一, "CMP 研磨特性に及ぼすスラリー中カチオン濃度の影響", 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2016 年 3 月 15 日, 野田.
- (11) 鈴木俊正, 川原浩一, "噴霧熱分解法で作製した CeO_2 砥粒のガラス研磨特性に及ぼす仮焼温度の影響", 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14 日, 東京.
- (12) 川原浩一, 鈴木俊正, 須田聖一, "種々の荷重条件下におけるサファイア基板 CMP 温度依存性の検討", 2015 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2015 年 9 月 6 日, 仙台.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川原 浩一 (KAWAHARA KOICHI)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・主任研究員
研究者番号: 00302175

(2) 研究分担者

鈴木 俊正 (SUZUKI TOSHIMASA)
一般財団法人ファインセラミックスセンター・研究員
研究者番号: 60725737
(H27 年 4 月 1 日 ~ H29 年 3 月 31 日)