

令和元年6月18日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06009

研究課題名(和文) 化学機械研磨過程の界面電位計測による超精密研磨メカニズムの解明

研究課題名(英文) Elucidation of fine polishing mechanism by measuring interfacial potential during chemical mechanical polishing

研究代表者

須田 聖一 (SUDA, Seiichi)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：50226578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：「超精密加工研磨技術」は、パワーデバイスをはじめ高集積次世代デバイスの構築に不可欠な技術である。主としてガラスを研磨対象材料とし、研磨過程における電荷の挙動を定量的に計測することによって、化学研磨のメカニズムを解明することを試みた。その結果、化学研磨の定量的な評価として、ガラス表面に生成する単位面積あたりの水和量として捉えることができること、この電位変化がガラスの水和生成自由エネルギーと一致すること、さらに、この電位変化はNernst式に従うことを明らかにした。さらに、電位変化の温度依存性を計測するなかで、電位変化の経時変化によって電気化学反応速度論的な展開が可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、精密工学分野、材料化学分野、電気化学分野を横断して、化学機械研磨、特に化学研磨メカニズムの本質を明らかにしようとしているところに特色がある。これらの主として3分野を横断的に解析することによって、新たな研磨材料に関する学術分野を創成しようとするところが本研究の学術的な特色である。本研究成果によって、化学研磨特性に関する学術的な体系化を実現するとともに、高度CMP材料に関する学術分野を創成する。これらの学術的進展により、今後ますます高度化及び多様化する研磨対象材(例えば複合材料など)に対しても、速やかな研磨材料開発が可能となるように、支援体制を構築することで工学の進展に貢献する。

研究成果の概要(英文)：Ultra-fine planarization is an indispensable for developing highly integrated next-generation devices such as SiC power devices. We tried to elucidate chemical polishing mechanism of glasses by quantitatively estimating charge carrier behavior or charge transfer reactions during polishing. Specifically, change in electric potential during polishing was estimated with glasses. The change in potential represented the hydration layer formed on the surface of glasses by polishing. The potential change was coincided with hydrogen free energy of glass, and it also obeyed Nernst equation. We will develop electrochemical reaction kinetics by estimating temperature dependence of the potential change during polishing in order to elucidate chemical polishing or chemical mechanical polishing mechanism.

研究分野：材料化学

キーワード：化学機械研磨 電荷移動反応 水和層 ガラス 酸化セリウム 水和層 ネルンスト式

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ハードディスク用ガラス基板、スマートフォン用カバーガラス、LED 基材となるサファイア、パワーデバイス用 SiC などの基材を速やかに超平滑に加工する「超精密加工研磨技術」の高度化が、次世代デバイス構築のためには不可欠であり、その進展が強く求められている。たとえば、 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の研磨速度と $Ra = 0.8\text{ nm}$ 以下の平坦性を実現できる優れたガラス用研磨材料は、酸化セリウム系研磨材（セリア研磨材）のみである。これまで、セリア系研磨材を凌駕する新たな研磨材の開発を目指して、セリア系研磨材のガラス研磨メカニズムについて検討してきた。

セリア研磨材は、化学研磨性と機械研磨性の両方の特性を備えていること、この両特性のバランスが重要であるとの定性的な見解は、従来から多くの研究者等から報告されていた (L. M. Cook, J. Non-Cryst. Solids, 120, 152 (1990) など)。しかし、化学研磨の本質については未知の部分が多く残っていた。研磨特性は、化学研磨性と機械研磨性が協奏的に働いて実現すること、また粒径や粒度分布などの砥粒の形態によっても大きく変化するため、化学研磨をもたらず材料自体としての検討がほとんど進んでいなかった。そこで我々は、材料が異なっても粒子形状や粒度分布が変化しない製造プロセスと、材料実験を補完するための計算科学の活用により、次のようなことを明らかにしてきた。セリア研磨材のほとんどは、La をはじめとする主として 3 価のカチオンが固溶している。4 価の Ce の結晶サイトに 3 価の La が固溶すると、酸素欠損が生じる。研磨速度は酸化物イオンの拡散と相関がある。酸素欠損によって粒子中を移動しやすくなった粒子表面の酸化物イオンは、より安定な状態すなわち粒子内部に多く分布している。粒子表面に露出した 3 価の Ce から電子をガラス表面の Si-O 結合に与える。

与えられた電子は、Si-O の反結合性軌道に入るため、Si-O の結合が弱くなる。スラリーに含まれる水により Si-O-Si 結合が加水分解することによって、ガラスの最表面が軟化する。以上の化学研磨によって軟化したガラス表面の水和層を機械研磨により除去する。さらに、における電子供与担体について検討した結果、研磨の際の定盤回転数とガラスの表面抵抗には強い相関があることがわかった。また、研磨に用いる水溶液の pH やイオン濃度との関係を詳細に検討した結果、研磨の際の電子の移動は、ガラスとセリア系砥粒表面に化学吸着している OH 基が担っていることを明らかにできた。加えて、この化学研磨が円滑に進んだ際には、この化学研磨と機械研磨が、一定の時定数とディメンジョンの範囲内であれば、連続して進行する可能性が高いことがわかった。

以上の結果から、CMP の高度化には、「化学研磨性」メカニズムの定量的な計測及び解明とそれによる材料設計が極めて重要であることがわかってきた。これまでの結果により、「化学研磨」は、研磨材とスラリーとの間の電荷移動、研磨材表面からガラス表面への電荷担体イオンの拡散、スラリーとガラスとの電荷移動、の 3 つの素過程からなる (図 1)。これらの現象を定量的に計測することができれば、の電荷担体であるイオンの移動については、拡散方程式及びさらにそれを電荷担体に展開した Cottrell 式を応用することによって定量的に解析することができる。さらに、及びの電荷移動現象については、Butler-Volmer 式を応用することによって解析が可能である。しかし、これまでに研磨時におけるこれら素過程を計測及び解析した例は世界的にも皆無である。CMP 研磨材料、特に化学研磨特性に関する学術的な体系化および学術的な解析は皆無であり、現在求められている超精密研磨技術の高度化に対する大きな課題であった。

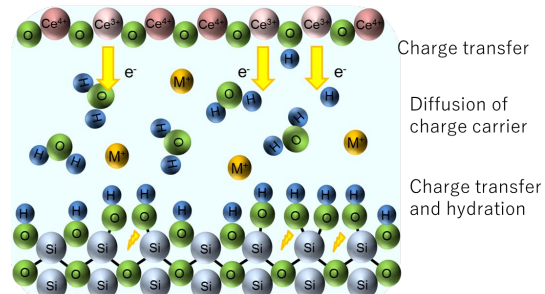


図 1 化学研磨素過程の模式図

2. 研究の目的

我々は、化学研磨の 3 つの諸過程、すなわち、スラリーと研磨材との電荷移動、研磨材表面から対象材表面への電荷担体イオンの拡散、研磨対象材とスラリーとの電荷移動、それぞれの素過程について電気化学的手法を用いて計測及び解析をおこない、普遍的な化学研磨メカニズムを、精密工学、材料化学、電気化学の学問分野を横断する形で明らかにすることを本研究の目的とした。さらに、研磨対象材をガラスに限定せず、サファイア、SiC、ダイヤモンド等難加工材料に至るまでの化学研磨に関する共通原理を明らかにすることもあわせて目指した。さらに、これらの解明をもとに、新たな研磨材料開発に向けた設計指針の提案も視野に入れて研究を進めた。

3. 研究の方法

当初、研磨対象材料としては非晶質材料と結晶性材料の比較のため、これまでの研究で実績のある 2 種類のガラスと単結晶サファイアを用いる予定であったが、平成 28 年度の研究成果を受けて、ガラスの CMP メカニズムについて、特にガラス表面に生成する水和層の定量的解析を深化させることに集中することとした。

本研究では、研磨対象材とスラリーとの間の電荷移動、対象材表面から研磨材表面への電荷担体イオンの拡散、スラリーと研磨材との電荷移動、の3つの素過程について電気化学的手法を用いて計測及び解析することが大きな課題である。これらの測定が可能な市販の計測装置は皆無であるため、これまでの成果をもとに装置を設計、構築するところから始めた。

これまで、研磨中におけるガラスとスラリー（水溶液）界面における導電性の変化を明らかにするために、設計、さらに数年かけて改良を重ねてきた自作した装置を用いた。これによって、スラリーとガラス表面の導電性の分離の計測が可能となり、研磨速度によるこれら導電性の依存性から電荷担体イオン種を明らかにすることができた。しかし、これまでの用いてきた装置は、ガラス、スラリー、研磨材の導電性からそれらの定量性を把握しているに過ぎない。

本研究においては、従来の自作装置に加えて、新たな計測装置を設計と構築を試みた。すなわち、は研磨によって生じる電荷移動反応であるから、研磨によって電位が生じるはずである。そこで、図2のような研磨時における電位を正確に計測できる装置を自作するところから始めた。

すなわち、本電位計測を可能とするために、十分な機械的強度と平滑性を有する緻密薄膜焼結体を作製し、これをスラリーに見立てた希釈溶液中に浸漬する。研磨時における溶液と研磨材との電位差をポテンショガルバナスタットで連続的に計測する事によって、ガラスと溶液間の電位変化を見積もった。さらに、溶液のpHや温度、研磨時における緻密焼結体の回転速度、ガラスの種類による電位変化についても計測し、ガラスCMPにおけるメカニズムを検討した。

4. 研究成果

上記の方法による検討によって以下のような研究成果が得られた。

(1) 研磨時におけるガラス表面の導電性変化が、化学研磨由来の水和層の厚さを反映したものであることがわかった。さらに、ガラス表面に生成する水和層の厚さと研磨材に含まれるLa固溶量との間に良い直線性が得られたことから、研磨材の酸化還元反応が化学研磨の律速過程であることがわかった。

(2) 研磨時における電位計測を再現性良く実現するためには、相対密度が85%以上で平滑な緻密なセリア焼結体を得ることが不可欠であることがわかった。また、回転するためのモーターからの絶縁及び振動の抑制、さらにスリップリング等による集電の制御が再現性よく定量的な計測を可能にするためには重要であることがわかった。まず、緻密かつ平滑な焼結厚膜を得る方法として、テープ成形法を用いた。粉体原料の粒度分布、バインダー等の調整等を詳細に検討することによって、相対密度が約85%程度で、厚さ約250 μm の厚膜焼結体を得ることができた。また、モーターからの絶縁等については、装置の改良等によって課題の克服に至った。

(3) 上記検討により、研磨の際の電位を計測できる装置の自作に至った。そこで、Laを固溶させたセリア焼結体を用いて、研磨の際に生じる電位変化を計測した。計測結果の一例を図3に示す。このときの溶液は希釈 NH_4NO_3 水溶液を用いた。これよりセリア研磨材を回転させることによって、電位差が大きく低下した。回転の有無に電位の変化量が大きいものに対して、回転数による電位変化の依存性が小さい。これより、化学研磨による水和層生成は、ガラスと砥粒間でのせん断応力の印加が非常に重要であることがわかった。また、本計測により回転の有無による電位変化は、回転速度が大きくなるほど若干小さくなる傾向が見られた。セリアは化学研磨性だけでなく機械研磨性も併せ持つ。研磨速度を大きくすると機械研磨性が大きくなり、残存している水和層の量が小さくなるためと考えられる。研磨速度から見積もった線速度と回転の有無による電位差との関係を

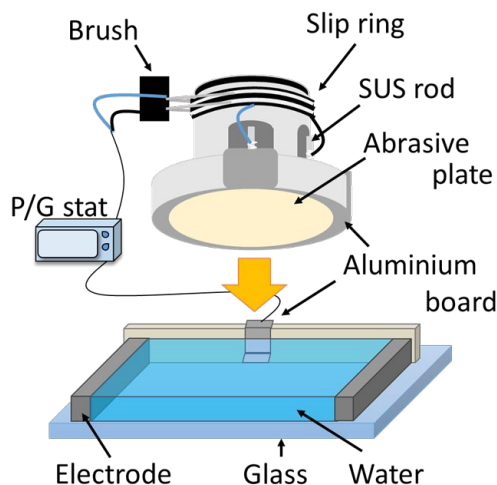


図2 研磨時における電位計測装置の模式図

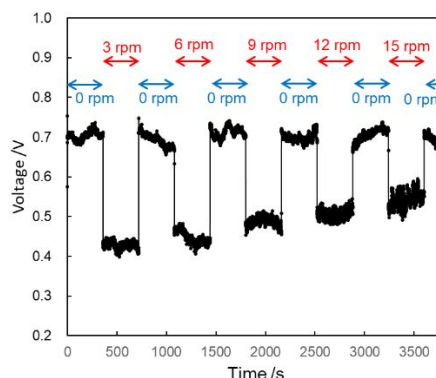


図3 研磨材回転による水溶液とセリア砥粒間の電位変化

もとに線速度がゼロのときの値に外挿した結果、外挿した値として 0.32 V の電位差が得られた。これは、 Na_2SiO_3 の水和自由エネルギーとほぼ一致することがわかった。以上より、本化学研磨の電位評価は、ガラス表面の水和層生成反応を定量的に捉えていることがわかった。

(4) 電位変化が溶液の pH によってどのように変化するかを検討した結果、 CeO_2 及び SiO_2 表面の等電位点と関係があることがわかった。特に、溶液中の pH を SiO_2 の等電位点に近づける事によって電位が高くなる傾向があることがわかった。この理由としては Si-O の周囲のプロトンが増加したためと考えられる。

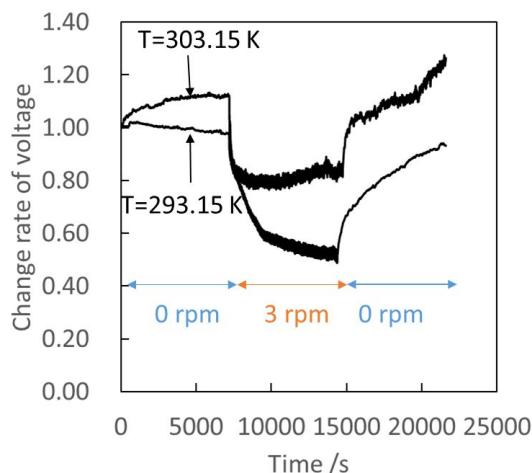


図4 温度を変えた際の電位変化

(5) さらに研磨温度を変化させて本計測を行った。その例を図4に示す。その結果、回転を開始、すなわち研磨を開始した際の電位の経時変化は、温度が高い方が急速に進むことがわかった。それに対して、研磨による電位の変化の割合は温度が低い方が大きくなることがわかった。この経時変化の違いについては、電荷移動反応の速度論の観点から説明がつく。また、電位の変化率と温度の関係については、Nernst 式に基づく温度変化によって説明がつく。以上の結果より、電位変化の温度依存性についても、研磨課程の電荷移動反応挙動を定量的に捉えられていることがわかった。今後温度依存性を評価することによって研磨過程における活性化エネルギーの評価、さらに速度論的な解析も可能となることが示唆された。

(6) 本研究課題の中では、これまでの界面導電性の計測技術の構築、高精度化への取り組みに加えて、研磨過程で生じると考えられる電荷移動反応を定量的に捉えることにチャレンジした。S/N 比に優れた評価装置を設計、構築するとともに、電位を捉えるのに適した平滑かつ緻密な焼結厚膜を構築することによって、本電位を再現性良く評価解析できるまでに至った。本自作装置を用いて、研磨回転速度や温度、溶液の pH などを変化させて電位との関連性を明らかにしていくなかで、研磨によって生じる電荷のダイナミクスを捉えることができる可能性が示唆された。この電荷のダイナミクス、すなわち電流の経時変化としての評価解析については、今後進めていくことを予定している。これによって、化学研磨の速度論、さらに機械研磨との協奏性の定量的検証を今後提案していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

T. Sugimoto, S. Suda, K. Kawahara, "Change in Slurry/Glass Interfacial Resistance by Chemical Mechanical Polishing", MRS Advances, 査読有, 2017
DOI:10.1557/adv.2017.335

〔学会発表〕(計8件)

S. Suda, R. Fukuzaki, K. Kawahara, "Evaluation of hydration free energy of glass by electric potential change during chemical mechanical polishing", 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2019

福寄遼, 須田聖一, ガラスの CMP における水和自由エネルギーの評価, 2019 年度精密工学会春季大会, 2019 年

須田聖一, 福寄遼, 川原浩一, La 固溶セリアの表面電位変化による研磨課程におけるガラスの水和層生成評価, 2018 年度精密工学会秋季大会, 2018 年

S. Suda, T. Sugimoto, S. Kawahara, "Quantitative estimation of hydration layer during chemical mechanical polishing of glass", 42nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, 2018

川崎祥平, 須田聖一, ガラスの研磨時における電位変化の評価, 2018 年度精密工学会春季大会, 2018 年

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 年度精密工学会春季大会, 2017 年

T. Sugimoto, S. Suda, K. Kawahara, "Change in Slurry/Glass Interfacial Resistance by Chemical Mechanical Polishing", 2016 MRS Fall Meeting, 2016

S. Suda, "Chemical mechanical polishing of glasses", CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies, 2016

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等：<http://sudalab.eng.shizuoka.ac.jp>

6．研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。