

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05094

研究課題名（和文）超精密加工に不可欠な化学機械研磨のダイナミクス解明に向けた電荷移動反応の直接計測

研究課題名（英文）Direct measurement of charge transfer reactions for elucidating chemical mechanical polish dynamics in ultra-fine planarization processes

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：表面粗さ1nm以下の平滑性を高速で実現する超精密研磨加工技術にとって、研磨時の化学反応性すなわち化学研磨性の発現は不可欠である。本研究では、この化学研磨性を、研磨時に生じる電気的シグナルとして定量的に捉えることによって、化学研磨による水和生成速度を求めることを一つのチャレンジとして目指した。

その結果、超精密研磨加工技術に不可欠な化学研磨性と位置づけられる化学反応性は、酸化セリウム、コロイダルシリカ、さらに本研究を通じて新たに提案したファインバブルの研磨材によらず、剪断応力をトリガーとした電気化学反応であることを明らかにできた。

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、CMP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。本研究結果によって、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。

研究成果の概要（英文）：Chemical reactions caused by polishing, which are referred to as chemical polishing, are essential for ultra-fine planarization technology. The technology realizes surface roughness lower than 1 nm. We tried to estimate the chemical polishing as an electrical signal derived from polishing and evaluate the hydration rate caused by polishing. We estimated the chemical polishing using fine-bubble abrasives, which we proposed as a novel abrasive material, as well as cerium oxides and colloidal silica. We then revealed that chemical polishing is one of the electrochemical reactions triggered by shear stress derived from polishing.

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 電位変化 ファインバブル

1. 研究開始当初の背景

ハードディスク用ガラス基板、高解像度用レンズ、LED 基材となるサファイア、パワー半導体用 SiC や Ga₂O₃ などを欠陥なしに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、次世代デバイスの基盤技術として不可欠であり、その進展が強く求められている。例えば、1 μm/min 以上の研磨速度と Ra=0.8 nm 以下の平滑性を実現できるガラス用研磨材は、酸化セリウム系研磨材（セリア研磨材）のみである。さらに、他基材となるサファイアや SiC の研磨に関しては、ガラスの研磨特性と比較して 1/10～1/50 程度と著しく低く、解決すべき大きな技術課題が残されている。そこで、従来のセリア系研磨材を凌駕する材料の開発を目指してセリア系研磨材によるガラス研磨メカニズムの解明について検討を重ねてきた。材料化学的観点の実験と計算化学それぞれの専門家が議論を重ねた結果、以下のようなセリア系研磨材の化学機械研磨（CMP）メカニズムを世界で初めて紐解くことができた。すなわち、①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。②4 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。③研磨速度は酸化物イオンの拡散と相関がある。④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。⑤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。⑥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。⑦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。⑧こ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。以上の検討結果から、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た。

これまでの結果により、「化学研磨」は、①ガラスとスラリーとの間の電荷移動、②ガラス表面から研磨材表面への電荷担体イオンの拡散、③スラリーと研磨材との電荷移動、の 3 つの素過程からなる。この素過程の解明を進めるために、平成 30 年度までの科研費（基盤研究（C））により、①及び③の電位測定を試みた。本測定を精度良く計測するために測定系の大幅な設計変更等を実施した結果、再現性よく研磨時における電位変化を計測することに世界で初めて成功した。すなわち、本評価に適した装置を自作し、一定荷重を印可した条件で、回転の有無による電位変化を計測した。これにより、一定荷重条件下で回転を加える、すなわち剪断応力を印可することによって、電位が変化することがわかった。さらにこの電位差は、ガラスの水和自由エネルギーとほぼ一致することがわかった。すなわち、ガラス表面に水和層を形成する化学研磨において、その挙動を自由エネルギーの観点から定量的に評価することに成功した。従って、本計測方法を用いることによって、超精密加工研磨技術にとって不可欠な、化学研磨を定量的に評価することが可能となった。

2. 研究の目的

この成果は、電池で例えるならば、「起電力とそれに伴うギブス自由エネルギーから反応系を明らかにできた」ことに相当する。ただ、起電力だけであると、「化学研磨をいかにスムーズに進めるか」という解を示すことができない。これを示すためには、電荷移動反応の速度論的な解析、すなわち「研磨過程で生じる微少電流密度変化」を精度良く評価することが不可欠である。これを精度良く評価することによって、電池で例えると「発電特性、発電効率」に相当する、「化学研磨効率」を定量的に示すことが可能となる。

そこで本研究では、研磨過程で生じる微少電流密度の変化を計測することによって化学研磨の際に生じる電荷移動反応の速度論的な計測を試みることにした。この計測結果を反応律速の電荷移動反応の解析でよく用いられる Butler-Volmer 式に展開することによって、化学反応の起こりやすさを定量的に評価できる例えば「化学反応効率」を規定したい。これによって、研磨における化学研磨を体系化する道筋を構築するとともに、新規研磨材料開発に向けた評価パラメータを提案することが本研究の目的である。

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もあわせて検討する予定であったが、研磨材の最適化やそれによる化学研磨特性の計測に集中するために、ソーダライムガラスと石英ガラスのみの検討を行った。また、研磨材については、希土類固溶酸化セリウムとコロイダルシリカを検討した。そのなかで、希土類固溶セリウムについては、測定系の低抵抗化に不可欠な、十分な機械的強度を有する緻密薄膜を精度良く得ることが容易ではなかったため、コロイダルシリカの系を主として検討を進めた。さらに、コロイダルシリカを直接用いて緻密薄膜の合成を試みたものの、電位等の計測に耐えられる機械的強度を得ることは困難であった。そこで、コロイダルシリカの模擬材料として、様々な熱処理条件で合成した熱酸化シリコンとコロイダルシリカと同様に水酸化物イオンが高濃度で分布していると考えられるファインバブルを用いた検討を中心に進めた。

本研究では、①研磨対象材とスラリーとの間の電荷移動、②対象材表面から研磨材表面への電

荷担体イオンの拡散，③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本計測に適した設計及びその改良から始めた。

4. 研究成果

上記の方法による検討によって下記のような研究成果が得られた。

(1) 研磨時の微小電流変化を十分な精度で捉えるために，計測系の低抵抗化を試みた。ガラス研磨用の砥粒としては，希土類固溶酸化セリウムとコロイダルシリカを検討した。しかし，希土類固溶酸化セリウムについては，現在の装置では十分な機械的強度と数十ミクロンの薄膜化の両立が困難であったため，コロイダルシリカを用いた検討を主として進めた。コロイダルシリカのモデル材として，空気中での加熱処理によって得た熱酸化シリコンを用いた。熱酸化条件と酸化膜の厚さや均一性を詳細に検討することによって，100 nm以下に酸化膜を制御できた。さらに，電位変化計測の結果，従来と同様に剪断応力印加の有無により電位変化のレスポンスが得られることが分かった(図2)。このように酸化条件を制御したコロイダルシリカモデル材では，高い平滑性と機械的強度，さらに低抵抗化を実現でき，微小電流変化を計測できることがわかった。

(2) コロイダルシリカのモデル材となる熱酸化シリコンと石英ガラスとの組み合わせによる電気化学評価を中心に検討した。この組み合わせを用いて研磨時における微小電流変化の計測において不可欠な，S/N比の改善および計測レスポンスの向上にむけた取り組みを進めた。その中で，一定の低周波の交流で計測した際にせん断応力を印加したときのみ，アドミタンスが周期的に変動するといった新しい現象を計測することができた。しかし，S/N比，計測レスポンス等の課題を解決するには至らず，再現性よく微小電流変化を捉えるまでには至らなかった。

(3) コロイダルシリカのモデル材となる熱酸化シリコンを用いた検討に加えて，コロイダルシリカの表面状態に類似した界面構造を有すると考えられるファインバブルを用いた検討をおこなった。その中で，ファインバブルを用いることによって，コロイダルシリカの電位変化と類似した挙動が得られることを世界で初めて明らかにできた(図3)。さらに，コロイダルシリカのモデル材としての熱酸化シリコンの検討結果を合わせてファインバブルの計測結果を解析することによって，研磨過程における電荷移動反応をより詳細に明らかにできることがわかった。

(4) ファインバブルを遊離砥粒と見立てることで，電極設計の自由度が大きく改善できた。そのため，S/N比の改善の目安を付けることができた。微小電流密度の計測については，信頼性の高いデータを取得するまでには至らなかったものの，交流を用いた計測により，「化学研磨における化学反応効率」につながる物性を取得することが可能であることがわかった。

(5) 本研究によって，超精密研磨加工技術に不可欠な化学研磨性と位置づけられる化学反応性は，酸化セリウム，コロイダルシリカ，ファインバブル等の研磨材によらず，化学研磨性を発現

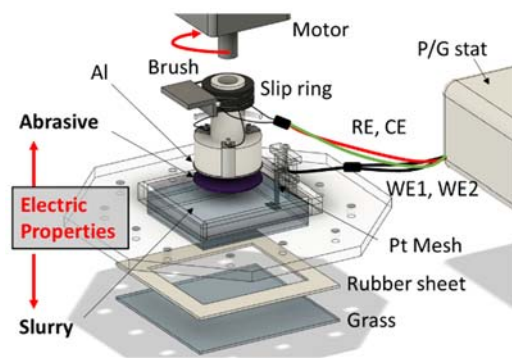


図1 研磨過程における電位変化及び微小電流変化を計測する自作装置の模式図

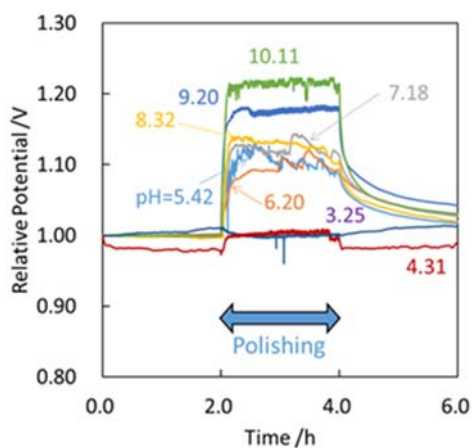


図2 熱酸化シリコンを用いた際電位変化量とスラリー溶液のpHとの関係

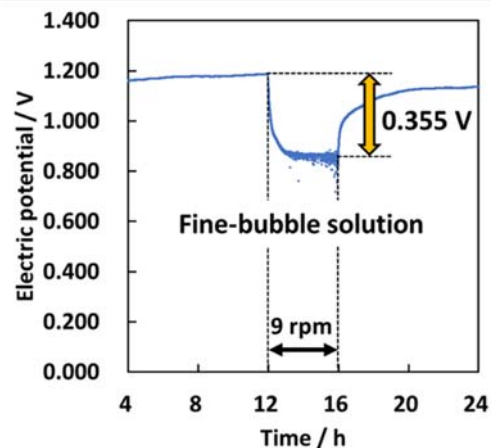


図3 ファインバブルを研磨材として用いた際の剪断応力印加による電位変化の挙動

ことにより，研磨過程における電荷移動反応をより詳細に明らかにできることがわかった。

するものであれば、すべて剪断応力をトリガーとした電気化学反応であると考えられる。そのため、定量的な解析が一般的な電荷移動反応の解析を深化することによって可能であることを明らかにできた。

(6) 微小電流計測については、S/N 比の改善の方向性は示すことができたが、その克服までには至らず、再現性の高い計測結果を得るまでには至らなかった。今後、本研究で顕在化した課題を克服することによって、微小電流変化計測を実現し、それをベースに電流遮断法に基づいた微小電流密度変化計測を通じて、「化学研磨効率」の積算、さらに Butler-Volmer 式を基盤とした理論に展開できるのではと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 須田聖一
2. 発表標題 ファインバブルのCMP研磨材としての適用可能性について
3. 学会等名 賢材研究会2022年度第4回学術交流会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 望月想太, 須田聖一
2. 発表標題 ファインバブルを用いたガラスCMPにおける水和層形成の電気化学的評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sota Mochizuki, Seiichi Suda
2. 発表標題 Evaluation of hydration layer on the glass surface formed by Fine-Bubble CMP
3. 学会等名 19th International Conference on Precision Engineering (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Mochizuki, S. Suda
2. 発表標題 Effect of fine-bubbles on enhanced charge transfer reaction in glass CMP process
3. 学会等名 47th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Suda, R. Fukuzaki
2. 発表標題 Electric potential change between silica abrasive and slurry during chemical mechanical polishing of glasses
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 望月想太, 須田聖一
2. 発表標題 ガラスCMPにおけるファインバブルによる水和層形成
3. 学会等名 精密工学会第29回学生会員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福崎遼, 須田聖一
2. 発表標題 熱酸化シリコンを用いたガラスのCMP過程における電流電圧変化
3. 学会等名 精密工学会2020年度秋季大会講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福崎遼, 須田聖一
2. 発表標題 熱酸化シリコンとガラスを用いたCMPの電気化学計測
3. 学会等名 精密工学会2021年春季大会講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福崎遼, 須田聖一
2. 発表標題 ガラスのCMP過程における水和層の温度特性
3. 学会等名 精密工学会2019年度秋季大会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Fukuzaki, S. Suda
2. 発表標題 Evaluation of change of hydration layer formation using various solutions
3. 学会等名 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Fukuzaki, S. Suda
2. 発表標題 Electric potential change of glasses by polishing with thermally oxide silicon
3. 学会等名 44th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福崎遼, 須田聖一, 長谷正司
2. 発表標題 熱酸化シリコンを用いたガラスの研磨時の電位変化
3. 学会等名 精密工学会2020年度春季大会講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

静岡大学大学院工学研究科須田研究室ホームページ
<http://sudalab.eng.shizuoka.ac.jp>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------