

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04222

研究課題名(和文) ガラス精密研磨用砥粒の寿命特性に関する研究

研究課題名(英文) Study on Degradation of Ceria-based Slurry in Glass 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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、種々の組成のセリア系砥粒を合成し、砥粒スラリー劣化挙動を評価することでセリア系砥粒スラリー劣化挙動に影響を与える因子の抽出を行った。その結果、La添加セリア砥粒だけでなく、Y添加セリア砥粒を用いた場合でも、研磨速度の低下が緩やかな領域Iと研磨速度の低下が急激な領域IIが認められ、劣化挙動は添加された3価のカチオン種には依存しないことが分かった。研磨圧力等を変化させた検討から、砥粒スラリーの劣化挙動に最も影響を与える因子は、スラリー分散媒の体積と、研磨中に混入したガラス成分の量であり、ガラス成分の混入によって、スラリー中の砥粒の急激な凝集によって劣化が生じると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、市販セリア系砥粒を模擬した球状砥粒を合成し、砥粒スラリー劣化挙動に影響を与える因子を抽出することを目的に行われた。本研究では、セリア系砥粒スラリーを用いた研磨では、劣化挙動はセリアに添加した3価のカチオン種や、研磨圧力などの研磨条件にはほとんど依存せず、砥粒スラリーの溶媒の体積とスラリー中に混入したガラス量に依存すること、劣化原因がスラリー中の砥粒の凝集であることが明らかとなった。スラリー循環式研磨における砥粒スラリーの寿命は、ガラス精密研磨の現場ではコストに直結する重要な因子でもあることから、本研究で得られた結果は、砥粒スラリーの寿命延長や再生の分野に対して指針を示すものである。

研究成果の概要(英文)：Long-term glass polishing tests using the ceria-based slurry were performed to clarify the important factor affecting to the degradation of ceria-based slurry. The slurry with La-doped ceria showed the typical degradation profiles classified into two degradation regions; the region where degradation was not severe (Region I) and the region where the removal rate rapidly decreased with polishing time (Region II). Y-doped ceria slurry was found to show almost the same degradation behavior. These results indicated the degradation behavior of the ceria-base slurry was independent of the species of doped trivalent cations. The evaluations of the degradation behavior under different polishing conditions revealed that the important factor was the ratio of the solvent volume and the total amount of removed glass. The glass fragments introduced into the slurry would be the cause of abrasive aggregation then lead to the severe degradation.

研究分野：砥粒合成

キーワード：セリア系砥粒 CMP スラリー循環式研磨 寿命

1. 研究開始当初の背景

精密研磨技術は幅広い産業において、製品の高品質化のために必要不可欠な基盤技術である。精密研磨技術は、単にワークの平滑表面を創成するだけでなく、加工変質層の除去を行うため、パワー半導体用の SiC や GaN およびダイヤモンド基板の精密研磨や、LED 用サファイア基板の精密研磨にも必要不可欠な技術である。また、ハードディスク用ガラス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などにおいても最終工程では化学機械研磨 (CMP) が行われており、CMP 技術は様々な産業分野で製品の品質や価格を左右する重要な技術となっている。本研究で注目しているセリア系砥粒によるガラス精密研磨においては、砥粒がガラスに対して適度な化学作用性と機械作用性を併せ持つことが提唱されている⁽¹⁾ものの、化学作用性の起源については未だ不明な点が多い。これまでの研究で、セリアにセリウムとは価数が異なる La を添加することで、セリア格子中に酸素欠損が導入され、その結果研磨過程において有効に働く Ce^{3+} が増加することが研磨特性向上の原因である可能性が示され⁽²⁾、その後計算科学からのアプローチによってセリア系砥粒によるガラス研磨メカニズムが提案された⁽³⁾。このように、ガラス研磨メカニズムが明らかになりつつある一方で、砥粒スラリー循環式 CMP における砥粒スラリー寿命に関する研究例は少ないのが現状である。しかしながら、砥粒スラリーの寿命は、ガラス精密研磨の現場ではコストに直結する重要な因子である。

2. 研究の目的

本研究は、特に研磨の最終仕上げの工程で行われる遊離砥粒方式による化学機械研磨 (CMP) に注目したものである。実際の現場においては遊離砥粒方式による CMP が、砥粒スラリー循環式で行われており、砥粒スラリーの初期研磨特性だけでなく、砥粒スラリーの寿命に対して高い関心が寄せられている。本研究では、砥粒スラリー循環式 CMP の際の砥粒スラリー寿命に注目するものである。特に、砥粒がワークとの間に適度な化学作用性と機械作用性を併せ持つことで知られているガラス精密研磨用セリア系砥粒スラリーに注目し、砥粒スラリーの劣化挙動を系統的に調べ、劣化に影響する因子について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

上記の研究目的を遂行するため、本研究では種々の組成のセリア系砥粒の合成と、合成したセリア系砥粒を用いたガラス研磨における砥粒スラリー寿命評価を行った。

(1) 種々の組成のセリア系砥粒の合成

本研究では種々の砥粒材料を合成するために噴霧熱分解法を用い、表 1 に示した組成のセリア系模擬砥粒を合成した。

表 1 噴霧熱分解法で合成した $(Ce_{1-x}Ln_x)O_{2-\delta}$ 砥粒の組成

試料名	Ln	x
CeO_2	---	0
LDC01 ($(Ce_{0.9}La_{0.1})O_{2-\delta}$)	La	0.1
LDC02 ($(Ce_{0.8}La_{0.2})O_{2-\delta}$)	La	0.2
LDC04 ($(Ce_{0.6}La_{0.4})O_{2-\delta}$)	La	0.4
YDC01 ($(Ce_{0.9}Y_{0.1})O_{2-\delta}$)	Y	0.1
YDC02 ($(Ce_{0.8}Y_{0.2})O_{2-\delta}$)	Y	0.2
YDC04 ($(Ce_{0.6}Y_{0.4})O_{2-\delta}$)	Y	0.4

(2) 種々の組成の $(Ce_{1-x}Ln_x)O_{2-\delta}$ 砥粒を用いたガラス研磨挙動評価

噴霧熱分解法で合成した模擬砥粒を用いて、砥粒スラリー循環式でガラス研磨試験を行った。試験は、初期研磨速度だけでなく、ワークを交換しながら長時間行い、砥粒スラリーの劣化挙動を評価した。表 2 に本研究で行ったガラス研磨条件を示した。

表 2 研磨条件

砥粒	噴霧熱分解合成セリア系砥粒 粒子径：約 1 μm
砥粒スラリー	5 wt%, 350 g
砥粒スラリー吐出流量	100 mL min^{-1}
ワーク	アルミノ硼珪酸ガラス (30 mm \times 37.5 mm \times 0.7mmt, 3 枚)
研磨パッド	発砲ポリウレタン (TL61R-152U-FT, フジボウ愛媛)
ドレッシング条件	#80 SiC 耐水ペーパー 10 kPa, 3 min
研磨圧力	10.0 ~ 27.8 kPa
定盤回転速度	150 rpm (300 mm ϕ)
試料回転速度	150 rpm (150 mm ϕ) (順方向)
相対線速度	1.2 ms^{-1}

4. 研究成果

(1) ガラス精密研磨用模擬砥粒の合成

図 1 は合成した種々の組成の $(Ce_{1-x}Ln_x)O_{2-\delta}$ 砥粒の SEM 観察結果を示したものであるが、図よりいずれの組成であってもほぼ球状の砥粒が合成できていることが分かった。また、合成砥粒の粒子径分布を測定した結果、平均の粒子径 (D50) は約 1 μm であった。XRD 測定の結果から、いずれの粒子も添加したカチオンが蛍石構造中に固溶したカチオン添加セリアであることが分かった。

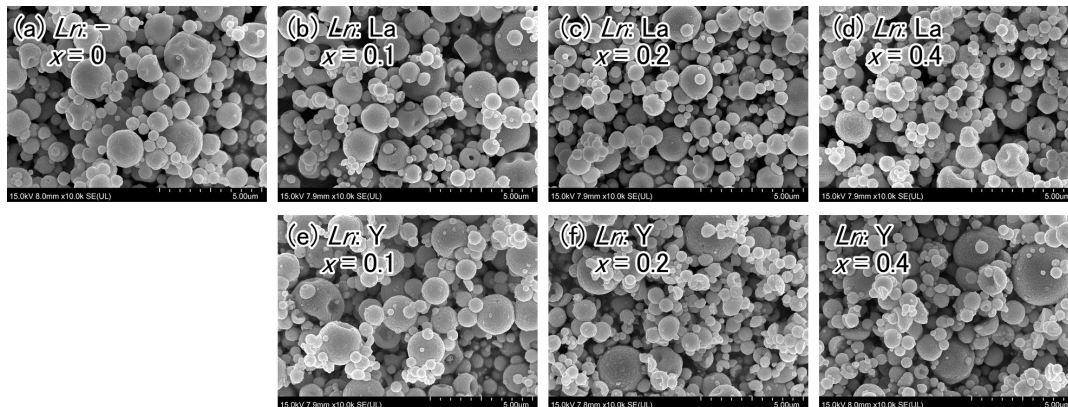


図1 噴霧熱分解法で合成した種々の組成の $(Ce_{1-x}Ln_x)O_{2-\delta}$ 砥粒のSEM像

(2) 種々の組成の $(Ce_{1-x}Ln_x)O_{2-\delta}$ 砥粒を用いたガラス研磨挙動

合成した種々の組成の $(Ce_{1-x}Ln_x)O_{2-\delta}$ 砥粒を用いたガラス研磨挙動について調べた。研磨条件は、スラリー濃度 5 wt%、研磨圧力 18.8 kPa とし、スラリー循環式で行った。なお、研磨試験は、1 h の研磨を 1 回行い、得られた研磨速度を初期研磨速度とした。

図2は、3価のカチオンとしてLaあるいはYを添加したセリア系砥粒を用いたガラス研磨試験において得られた初期研磨速度と3価のカチオン添加量の関係を示したものである。

図から純セリアの研磨速度と比較すると、3価のカチオンを添加したセリア系砥粒の研磨速度は大きく向上していることが分かる。また、La添加、Y添加ともに添加量の増加とともに初期研磨速度が向上し、添加量が0.2近辺で最大値を示した後、さらなる添加量の増加によって初期研磨速度が低下している。これらの結果から、La添加とY添加では同様のカチオン添加効果が認められることが分かった。次に、LDC02砥粒を用いて、初期研磨速度に及ぼす研磨圧力の影響を調べた。図3は、研磨圧力を10.0~27.8 kPaと変化させた場合の初期研磨速度の変化を示したものである。図3から、初期研磨速度は研磨圧力の増加とともに増加することが分かる。すなわち、初期研磨速度は研磨圧力に対して単調に増加する。一般に、研磨に関する経験則として、式(1)のようなプレストンの式が知られている⁽⁵⁾。

$$Q = k P V t \quad (1)$$

ここで、 Q は研磨量、 P は研磨圧力、 V は線速度、 t は時間である。 k はプレストン係数で、加工条件にかかわる定数である。

式(1)を時間で微分することで、研磨速度と研磨圧力に関する式(2)が得られる。

$$Vt = k P V \quad (2)$$

Vt は単位時間当たりの研磨量、すなわち研磨速度である。式(2)によると、同じ研磨機を用いて、同じ定盤回転数で研磨を行った場合、研磨速度は研磨圧力と比例関係が得られることになる。しかしながら、本研究で得られた初期研磨速度と研磨圧力の関係には比例関係が成り立っていない。Isobeらによると、プレストンの式における研磨速度の圧力依存性は、パッドの総フェレ径に依存し、荷重変化によって総フェレ周辺長さが変化することで、フェレ周辺部で研磨に有効に作用している作用砥粒数の変化によって生じるとされている⁽⁶⁾。この場合、パッドの種類によって研磨速度の圧力依存性は変化し、必ずしも研磨圧力と研磨速度の間には直線関係とはならないと考えられる。また、丸山らによると、砥粒が有する化学作用性と機械作用性のバランスによって、研磨圧力と研磨速度の直線関係からのずれが変化し、化学作用性が高いセリア系砥粒では直線関係から大きくずれることが報告されている⁽⁷⁾。いずれにしても、本研究ではセリア砥粒に添加するカチオン量、カチオン種および研磨圧力を変化させることで、初期研磨速度が異なる条件において砥粒スラリー寿命評価が可能であることが分かった。

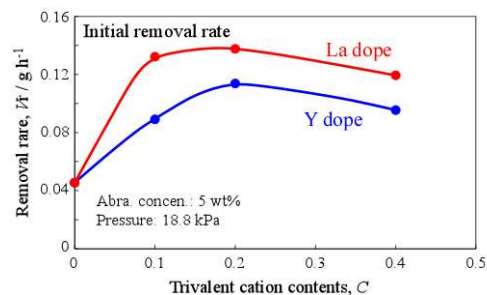


図2 種々の組成の砥粒を用いたガラス研磨試験における初期研磨速度と3価のカチオン添加量の関係

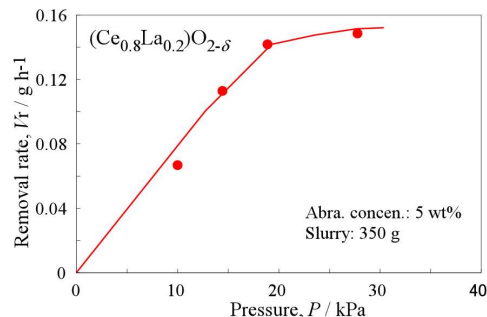


図3 LDC02 砥粒を用いたガラス研磨における初期研磨速度と研磨圧力の関係

(3) セリア系砥粒を用いた砥粒スラリー寿命評価試験

図4は、LDC02 砥粒を用いたスラリー循環式ガラス研磨における研磨速度と研磨時間の関係を示したものである。なお、スラリー濃度は5 wt%、スラリー量は350 g、研磨圧力は18.8 kPaである。研磨速度の時間変化に注目すると、200 min まではほぼ一定の研磨速度であるのに対して、その後急激に研磨速度が低下し、350 min以降では再びほぼ一定の値を示している。ここで、研磨初期のほぼ研磨速度が一定の状態から急激に研磨速度の低下が始まる200 minが砥粒スラリーの寿命であり、市販砥粒で認められている劣化挙動を再現できていることが分かる。これまでの研究によると、市販のLa 固溶セリア砥粒の場合、上述したような砥粒スラリー劣化挙動は、初期の劣化がほとんど生じない領域（領域I）と、急激な劣化が生じる領域（領域II）に大別されている⁽⁸⁾。領域IIでは砥粒スラリー循環式研磨に起因して、研磨されたガラス成分が砥粒表面を覆うことで活性な研磨点が消失することが原因であると考えられている。本研究では、このような砥粒スラリー劣化挙動が、初期研磨速度が異なる砥粒スラリー、すなわち固溶Laの量に依存するののかについての検討を行った。

図5は、種々の固溶量のLDC 砥粒を用いて行ったスラリー循環式によるガラス研磨で得られた研磨速度と時間の関係を示したものである。図5より、いずれの組成においても領域Iから領域IIへの移行が認められ、定性的には砥粒スラリーの劣化挙動にLa 固溶量による差異は認められない。すなわち、図5に示したような砥粒スラリーの劣化挙動はLa 固溶セリア砥粒ではLa 固溶量に関係なく生じる劣化であることが明らかとなった。次に、このような砥粒スラリー劣化挙動が、La 固溶セリア砥粒に特有の現象であるのかを確かめるために、Yを添加したセリア砥粒（YDC）を用いて同様の砥粒スラリー劣化挙動を調べた。図6は3価のカチオンとしてLaあるいはYをセリアへ添加した砥粒を用いて砥粒スラリー劣化を評価した結果を比較したものである。図6から明らかなように、Y添加セリア砥粒を用いた場合であっても、砥粒スラリーの劣化挙動はLa添加セリアスラリーの場合と同様であり、劣化が比較的緩やかな領域Iと、研磨速度の低下が急激に生じる領域IIに大別されることが分かった。同様の砥粒スラリー劣化評価試験を、研磨圧力を変化させた条件で行った結果、いずれの場合にも同様の劣化挙動が生じることが確認された。このことは、砥粒スラリーの劣化挙動は、研磨圧力、すなわち研磨場における作用砥粒数には依存しないことを示唆している。

次に、砥粒スラリーの寿命として重要な領域Iから領域IIへの移行に注目した。砥粒スラリーの寿命評価に関するこれまでの研究では、スラリー循環式による研磨の進行とともに、ワークから除去されたガラス成分がスラリー中に入り、砥粒表面に付着することが劣化の大きな原因と考えられている⁽⁸⁾。すなわち、領域IIでは研磨場における砥粒転動によるガラス成分の離脱

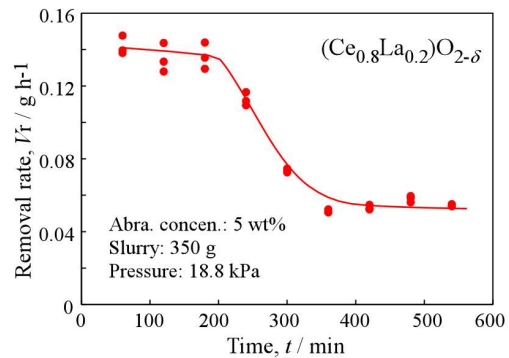


図4 LDC02 砥粒を用いたガラス研磨における砥粒スラリー寿命評価

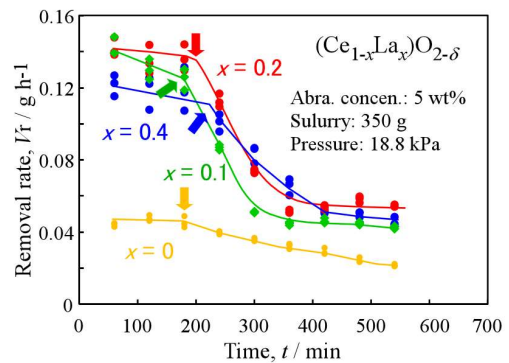


図5 種々の固溶量のLDC 砥粒を用いたガラス研磨における砥粒スラリー寿命評価

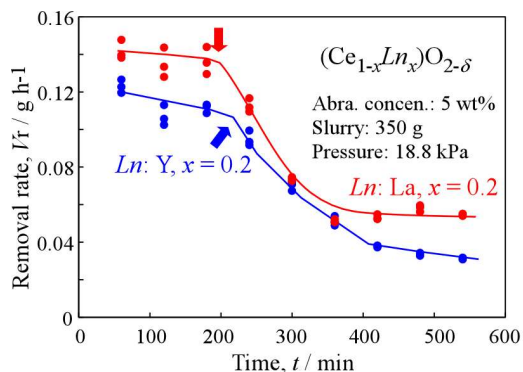


図6 La あるいは Y を添加したセリア砥粒を用いたガラス研磨における砥粒スラリー寿命評価

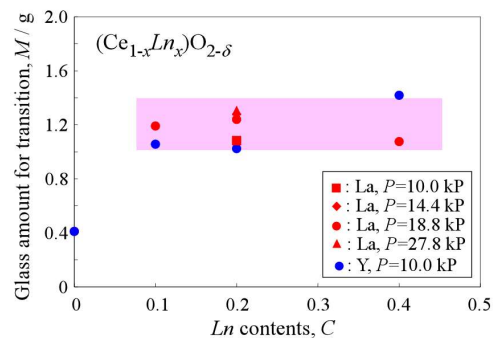


図7 領域Iから領域IIへの移行が生じるまでに研磨されたガラス添加量とセリア系砥粒組成の関係

を上回る量のガラス成分が砥粒スラリー中に入った際に、領域 I から領域 II への遷移が生じるもの考えられる。そこで、種々の組成の砥粒を用いて行った砥粒劣化評価結果から、領域 I から領域 II に遷移するまでに除去されたガラス量について調べた。図 7 は、本研究で行った LDC 砥粒および YDC 砥粒を用いてガラス研磨における砥粒スラリー寿命評価を行った結果から、領域 I から領域 II への遷移が生じるまでに研磨されたガラス量を求め、3 価のカチオン添加量に対してプロットしたものである。なお、図 7 では、LDC02 砥粒スラリーで行った異なる研磨圧力における砥粒スラリー劣化評価結果も示している。図 7 では、純セリア砥粒の場合を除くと、カチオン添加砥粒スラリーの場合には、カチオン添加量や添加カチオン種および研磨圧力による差異はほとんど認められず、ほぼ 1.2 ± 0.2 g の間に収まっていることが分かる。このことは、領域 I から領域 II への遷移は研磨されたガラス量に依存しており、砥粒の材質や研磨圧力には依存しないことを示している。また、この結果は、過去に行った市販砥粒 (MIREK E21, 三井金属鉱業製) を用いた異なるスラリー量、スラリー濃度を用いた際に得られた結果⁽⁸⁾とも整合することが確認された。この結果は、砥粒スラリー寿命には、スラリーの分散媒へ混入するガラス成分が重要な因子となっており、砥粒材質には依存しないことを示している。すなわち、砥粒材質は、研磨能率を決める重要な因子ではあるが、砥粒スラリーの寿命は分散媒中に許容しうるガラス成分量によって決定されることが分かった。

図 8 は、研磨したガラス量が異なるガラス研磨後の LDC02 砥粒スラリーの砥粒粒子径分布評価を行った結果である。図より、ガラス研磨量が少ない場合には、ほぼ初期粒子径分布と同様であるが、ガラス研磨量が増加すると、砥粒が粉砕され、0.1 μm 付近にピークを有する小さな砥粒が生じていることが分かる (図 8 (b), (c))。一方、さらにガラス研磨量が増加すると、元の粒子径は大径側へとシフトし、10 μm 程度のピークを示していることが分かる。これは、砥粒スラリーへのガラス成分の混入量が増加した結果、砥粒の凝集が生じていることを示している。ここで、砥粒の凝集が開始するガラス量に注目すると、1.27~1.38 g であり、この値は図 7 で示した領域 I から領域 II へ遷移する際のガラス研磨量とよく一致している。このことは、セリア系砥粒スラリーにおける寿命現象は、砥粒スラリー中へガラス成分が混入し、砥粒に付着したガラス成分とともに砥粒が凝集し始めることが原因であることを強く示唆するものである。

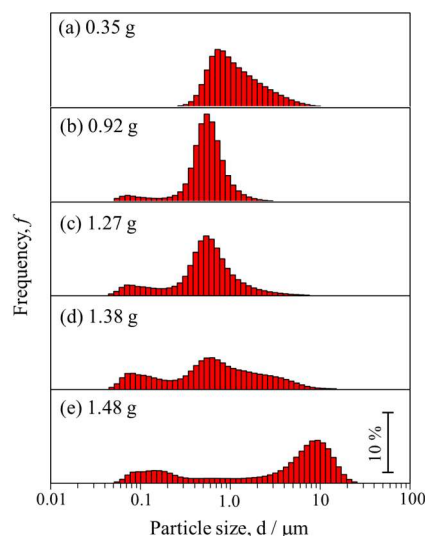


図 8 ガラス研磨後のスラリー中の粒子径分布評価
(a)-(e)は研磨したガラス量の違い

<引用文献>

- (1) L.M. Cook, "Chemical Processes in Glass Polishing", J. Non-Cryst. Solids, vol. 120, pp. 152-171, 1990.
- (2) 須田聖一, 本間隆行, 川原浩一, 木下久美子, "セリア砥粒のガラス研磨特性に及ぼす希土類元素固溶の影響", 2011 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2011), 357-358.
- (3) N. Ozawa, M. Ishikawa, M. Nakamura, M. Kubo, "Polishing Process Simulation of SiO₂ by CeO₂ Abrasive Grain under Wet Environment", J. Surface Sci. Soc. Japan, vols. 33, pp. 351-356, 2012.
- (4) M. Kawano, K. Hashino, H. Yoshida, H. Ijichi, S. Suda, K. Kawahara, T. Inagaki, "Optimization of Synthetic Conditions of Spray Pyrolysis by Acids Addition for Development of Highly Active Ni-SDC Cermet Anode", Proc. 7th Eur. SOFC Forum, (2006), CD-ROM.
- (5) F. Preston: "The theory and design of plate glass polishing machines", J. Soc. Glass Technol. 11 (1927) 127.
- (6) A. Isobe, M. Akaji, S. Kurokawa: "Proposal of New Polishing Mechanism Based on Feret's Diameter of Contact Area between Polishing Pad and Wafer", Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 126503.
- (7) 丸山高宏, 脇悠, 尾智, 澤野勉, "ガラス研磨における砥粒の化学的作用の指標化", 2011 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2011), 367-368.
- (8) K. Kawahara, T. Suzuki, S. Suda, "Degradation Behavior of Ceria-based Abrasives Slurry during Glass Polishing", Proc. Intern. Conf. on Planalization/CMP Tech., (2014), 340-343.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------