

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月25日現在

機関番号：87402

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560766

研究課題名（和文）

超平坦化CMP能を有するセリア複合ソフト研磨材の開発

研究課題名（英文）

Development of chemical soft abrasive with high performance chemical mechanical polishing property

研究代表者

永岡 昭二 (NAGAOKA SHOJI)

熊本県産業技術センター・材料・地域資源室・研究参事

研究者番号：10227994

研究成果の概要（和文）：半導体シリコン基板やガラス基板の平滑加工技術は、IT産業を支える根幹技術として極めて重要である。とくに大口径シリコン基板が実用段階に入った現在、これまで以上の高い平滑性を達成できる研磨・研削技術が求められている。

一般に使用されてきた無機系研削・研磨材(砥粒)は、硬く不定形で凝集しやすいため、表面にスクラッチやひずみを生じることがある。とくにガラス基板において、研磨剤として、よく用いられるセリアは、レアアースであり、その価格の高騰により、使用量低減化が求められている。そこで、ガラス研磨のためのセリアの低減化と代替材料の探索を念頭に置き、本研究では1) 無機材料と高分子マトリックスを用いること、2) 粒子表面にカチオン性、キレート官能基を用いることを念頭に置き、セルロース/セリア複合粒子を調製し、ガラス基板平坦化のためのケミカルソフト研磨材を開発した。さらにカチオン性ポリアクリル酸微粒子も調製し、その研磨能を評価した。

研究成果の概要（英文）：Generally, CeO₂ is utilized as abrasive for quartz glass substrate in bulk. It was hoped that the use of cerium that is rare earth, was reduced. We focused polymer-base materials as polishing materials for quartz glass substrate, and various types of cellulose/inorganic materials hybrid spherical microbeads, in order to develop reducing technique of usage of CeO₂. In addition, we developed chemical soft abrasives for transparent electrode using cationic polyacrylate spherical microbeads, in order to develop alternative materials to CeO₂. In polishing property, the polishing of substrate using conventional hard abrasive often invoked the wave, scratch and edge roll-off against a silicon and glass substrate surface. In the case of transparent electrode, the conductive layer was peeled from glass substrate. However, the developed chemical soft abrasives not only reduced usage of ceria for polishing of glass substrate, but could provide the excellent abrasive performance to quartz substrate i.e. non-wave, non-scratch and non-peeling for conductive layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,900,000	570,000	2,470,000
22年度	900,000	270,000	1,170,000
23年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：ダイヤモンド、セリア、研磨材、セルロース、珪素系化合物

1. 研究開始当初の背景

光学レンズ用ガラス基板や磁気ディスク用基板など、ガラス材用研磨材としては酸化セリウム(セリア)が汎用されている。セリアは、シリカ系やアルミナ系の研磨材に比べて硬度は低い、その格子欠陥とガラスの間にCe-O-Si結合が形成される化学作用(T. Izumitani et al. *Glass Technol.*, 1971)によって、他の研磨材では得られない研磨特性を示す。しかしながら、LSIの微細化・高密度化、多層化に伴って、絶縁膜は、複雑化しており、有機ガラス(SOG)との複合絶縁膜となっている。これは柔らかくて、もろく、スクラッチが生じやすいため、研磨速度を著しく、低くしなければならない。したがって、セリア自体の化学作用のみでは、研磨速度が遅いため、研磨液に環境に負荷をかける化学作用剤を投与するのが現状である。先に、申請者らはビスコース相分離法により、無機材料とセルロースを複合粒子化し、ビスコースと無機材料の表面電荷との関係から、粒子表面の機能を調節できることを確認した。**(Polym. J., Vol. 37(3), pp.186-191, 2005)** さらにダイヤモンドを表面にもつ複合マイクロ球状粒子を研磨材として用いると、従来のダイヤモンド研磨に比較して、セルロースの緩和作用により、シリコンウエハにリング状の加工痕を残さず、鏡面化できることが確認されている。**(高分子論文集, Vol. 65, pp.80-89, 2008)** 本申請では、ポリマーの緩和作用が有機SiO₂(シロキサン膜)とSiO₂膜など、複雑な異種材料が共存するガラス面の精密研磨に良好な環境を与えると考え、ビスコース相分離造粒法により、セリアおよびジルコニア(硬度調整材)とセルロースとの三元複合粒子化を提案する。さらに、セリア自体に官能基を大量に導入することは不可能であるが、ポリマー表面に機能性を有する官能基は導入可能であり、しかも多孔性セルロース微粒子は大量導入が可能となる。得られたセルロース/セリア系

複合球状粒子にさまざまな官能基を導入し、環境にやさしい、しかも効率良く、精密で微細なガラス系材料の表面を平滑化できる、高効率CMPを目指したセルロース/セリア複合球状研磨材を着想した。

2. 研究の目的

本研究では、ポリマーの緩和作用が複雑な異種材料が共存するガラス面の精密研磨に良好な環境を与えると考え、セルロースなど、天然ポリマーとアクリル系のポリマーに分けて、検討を行う。

1. セリア複合粒子

セルロースとセリア、酸化クロム、ジルコニアおよびダイヤモンドなど硬質無機材料と複合マイクロ微粒子化する。

2. ポリマー微粒子のイオン性基の導入

ポリマー粒子表面に化学修飾基として、1)カチオン性の官能基、2)アニオン性の官能基、3)緩衝機能、キレート機能を有する官能基、4)粘性機能を有する親水性ポリマーを導入し、キレート機能、粘性機能、エッチング機能、酸化防止機能、緩衝能を併せもつケミカル研磨材を創成する。

3. 研磨能の検討

開発された上記、ケミカルソフト研磨材を用いて、石英ガラスの研磨およびガラス表面の薄膜の研磨を実施する。

3. 研究の方法

ガラス系基板の研磨材をラインナップ化するために、化学研磨、物理研磨に分けて、研究を推進した。

1. セリア複合粒子の調製

蒸留水に分散させたセリアナノ微粒子を所定量、ビスコースに加え、分散させた。ポリアクリル酸ナトリウム水溶液 1200 g に、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム水溶液を所定量加え、分散媒を調製した。得られた分散媒をかきまぜながら、セリア微粒子が分散

したビスコース分散液を加え、室温のまま15分間かきまぜた。80 °Cまで昇温し、そのまま、30分間かきまぜて、粒子化を行った。得られた粒子を蒸留水で十分に洗浄し、回収した。回収した微粒子を1Lの10%塩酸溶液に分散させ、80 rpmでかきまぜながら1時間かけて脱硫酸反応させ、ろ過しながら、微粒子を回収し、再び蒸留水で十分に洗浄した。さらに含水した粒子を凍結乾燥し、粒径20-40 μmのセルロース/セリア複合球状粒子を得た。

2. アクリロイルポリマービーズのイオン性基の導入

コア部分となるポリマービーズとして、ポリアクリル酸エステル球状粒子を採用した。アクリル酸メチルポリマー(PMA)ビーズをエチレンジアミノ化によってイオン性ポリマービーズを得た。カチオン性ポリマー微粒子は、アクリル酸メチルポリマー(PMA)微粒子のアミノ化によって調製した。PMA微粒子(平均粒径15 μm)をエチレンジアミン中に分散させ、90°Cで所定時間反応させた。

3. ケミカル研磨材

4 wt%のケミカルソフト研磨材を配合した水系分散液を調製し、回転式研磨・研削装置により、回転定盤上に固定した基板をノズルポンプにより、0.5 mL/minの流速で投与し、定盤およびウエハの回転運動と微粒子の転動により、研磨処理を行った。これらの条件下で、石英ガラスの研磨およびガラス表面の薄膜の研磨を実施した。

4. 研究成果

4-1 セリア複合粒子

4-1-1. セリア複合粒子の調製

セリア(サイズ: 20 nm)をセルロースに対して、15, 30, 40 wt%配合した複合粒子を調製した。

表1にセリアの配合量とセリア含有量を示した。仕込み比どおり、セリアを含有していることが確認された。

表1 酸化セリウム/セルロース複合粒子

Composite	CeO ₂ (wt%)	CeO ₂ Loading	gr.
Cell/CeO ₂ -1	15	14.6	2.29
Cell/CeO ₂ -2	30	29.1	3.00
Cell/CeO ₂ -3	40	39.1	3.53

図1にセリア複合粒子のSEM画像を示した。表面にセリアナノ微粒子が担持されていることが確認され、その配合量の増大に伴って、表面に多く、分布していることが確認された。

4-1-2. ガラス基板研磨能の検討

回転式研磨・研削装置により、市販ダイヤモンド 1 μm を用いて仕上げラッピングされた石英ガラ

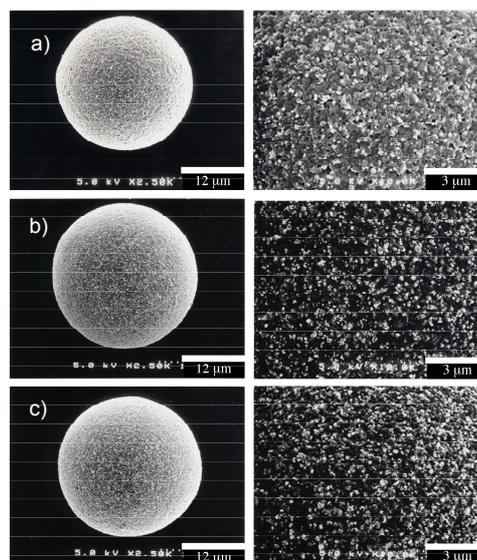


図1 セルロース/セリア複合粒子のSEM画像
a) CeO₂ 15 wt%, b) CeO₂ 30 wt%, c) CeO₂ 40 wt%

スのパッドポリッシングおよびパッドレスポリッシングを行った。ポリッシングは、回転定盤の上にポリッシングクロスと呼ばれる紙製あるいは布製のシートを敷いて、ラッピングの際に用いる砥粒よりも細かい砥粒を用い、回転定盤を回転させながら、研磨を行う。我々は、ペリスタポンプにより、600 nmの市販セリアおよび得られたセルロース/セリア複合粒子(配合比15, 30 40 wt%)を2.6 ml/minの滴下速度で滴下させ、回転式研磨・研削装置により、ポリッシングを行った。

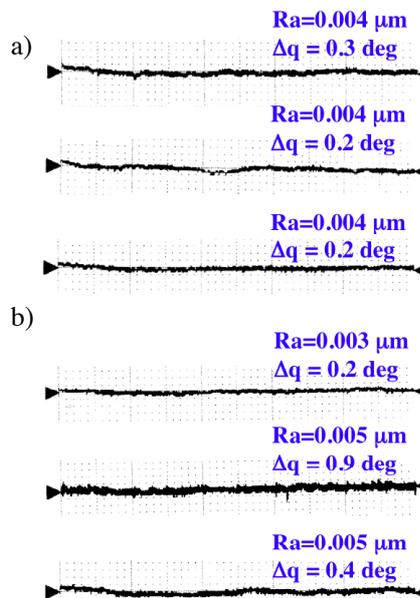


図2 ポリッシング方法における表面粗さ Ra および局部傾斜 Δq の比較

- a) パッドポリッシング
- b) パッドレスポリッシング

ダイヤを用いたラッピング工程において、スクラッチ、うねりが残っているガラス表面を市販セリアおよび複合粒子により、ポリッシング研磨加工を行った。市販のセリアによる研磨面ではうねりが残る。それに対してセルローズ/セリア複合粒子では、まったく残らないことが確認された。表面粗さ Ra に関しては 15, 30, 40 wt% の配合比ともに差は観られなかった。

ポリッシングの際に回転定盤の上に敷く、ポリッシングパッドは、1枚約1万円と高価であり、また、敷き詰めるのに技能、熟練が必要で、再現性等に問題が生じる。

図2に示すように、我々は研磨パッドを用いずに、セルローズ複合粒子を用いたパッドレスポリッシングの検討を行った。

パッドポリッシングと比較して、表面粗さは 0.003, 0.005, 0.005 とほとんど、変化はないが、局部傾斜 Δq はパッドポリッシングの 0.2 に比較して、0.9 と大きくなった。そこで、複合粒子に含まれるセリアの量を 40 wt% と増大させたところ、図4に示すように、表面粗さ Ra 0.003, 0.004, 0.005、局部傾斜 Δq 0.1 とともに飛躍的に向上した。

4-1-3 セリア複合粒子に関するまとめ

酸化セリウム 20 nm 配合の 15%, 30%, 40% の複合粒子を用いて、パッド研磨を実施した。いずれも、市販セリアよりもうねりやスクラッチがなく、研磨面が良好であることがわかった。

また、研磨において一般的に高価な紙製あるいは、布製のパッドを用いるが、再現性よく、定盤に貼る技術や使い捨てであることなど、コストがかかる。

我々はセリアを低減化でき、しかも研磨パッドを用いずに、セルローズ複合粒子だけで、研磨できる“パッドレス研磨”の可能性を見出した。

4-2 カチオン性ポリマー粒子

4-2-1 アクリロイルポリマー粒子のイオン性基の導入

コア部分となるポリマービーズとして、ポリアクリル酸エステル球状粒子を採用した。アクリル酸メチルポリマー(PMA)ビーズをエチレンジアミノ化によってイオン性ポリマービーズを得た。PMA ビーズ(15 μm)をエチレンジアミン中に分散させ、90°C で所定時間反応させた。図2に球状微粒子の SEM 画像を示した。反応後も真球状を保っていることが確認できる。また、反応前よりも水に良く分散することができた。

図3の FT-IR スペクトルに示すように、反応時間に伴い、1730 cm^{-1} 付近のエステル結合の C=O 伸縮振動の吸収が減少し、1650 cm^{-1} 付近のアミド結合の C=O 伸縮振動および 3400 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動の吸収

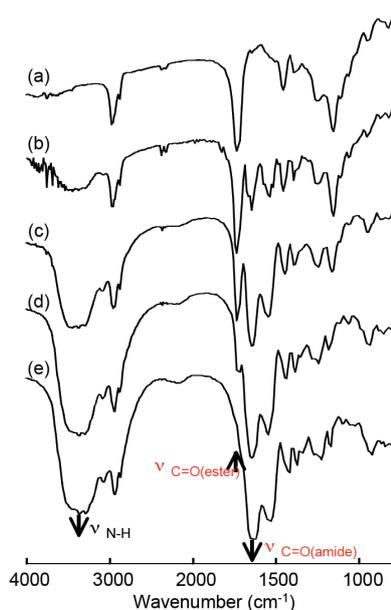


図3 エチレンジアミノ化 PMA 球状粒子の FT-IR スペクトル

a) PMA, b) 24 h, c) 48 h, d) 96 h 反応微粒子

が増大した。さらに酸アルカリの逆滴定法により、アミノ基の導入量を算出した。アミノ基の導入量は 1.63 meq/g, 3.84 meq/g, 4.58 meq/g, 5.89 meq/g であった。これらの結果から反応時間により、アミノ化度を制御できることが確認できる。さらに、アミノ基の導入により、微粒子自体、官能基同士で反発して凝集しないため、界面活性剤等の研磨材の凝集を抑制する助剤を分散媒に添加する必要がなくなることがわかる。

4-2-2 無機薄膜研磨能の検討

4 wt% のアミノ化ポリマービーズを配合した水系分散液を作製し、これを研磨液として ITO 薄膜の平滑化を行った。エチレンジアミノ化反応を 48 時間行った、アミノ基導入量 3.84 meq/g のビーズにより 8 分間研磨された表面に関する AFM 画像を研磨前の画像とともに図4(b), (c)に示した。研磨後(b), (c)は、研磨前(a)と比較して凹凸が減少したことが確認される。さらに、図4にそれらの表面粗さ Ra 値、最大高低差 Rmax を示した。平均表面粗さ Ra は 3.89 nm から 1.86 nm に、最大高低差 Rmax は 45.7nm から 18.8 nm となり、平滑化が進んでいることを確認できた。一方、コロイダルシリカにより、研磨した ITO 薄膜(b)においては、平滑度は 1.84 nm と小さいものの、5.23 Ω /square と抵抗値が大きくなった。

4-2-3 カチオン性ポリマー粒子に関するまとめ

カチオン性を有し、しかも、ソフト研磨

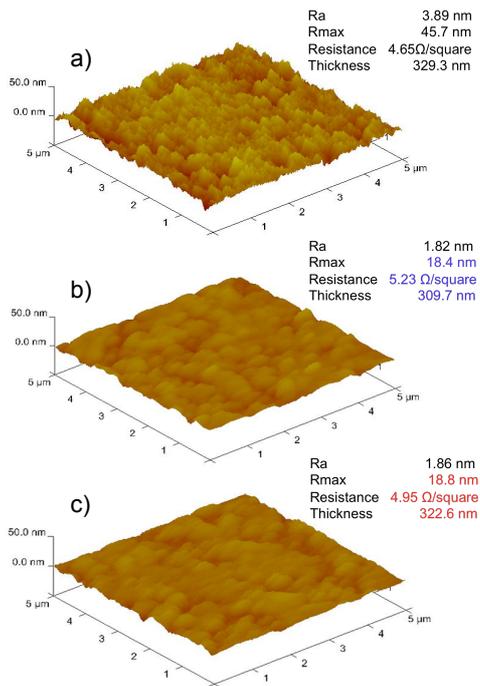


図4 研磨材によるITO薄膜の表面のAFM画像
 a) 未処理, b) シリカによる平坦化
 b) カチオンポリマー微粒子による平坦化

を行うことができるケミカルソフト研磨材を調製することができた。これは、高い電導性を維持し、しかも凹凸が小さい薄膜の表面を形成させることができ、今後、エレクトロニクスデバイスの電極研磨に適した研磨材の可能性がある。

4-3 ケミカルソフト研磨材

セリアの代替とセリア低減化に向けた研磨材の開発に成功した。

CeO₂、ダイヤモンドやSiCなどの無機材料とポリマービーズとの複合化により、石英やシリコンウエハ、SiCウエハなど、硬い材料から、イオン性、キレート官能基の導入により、薄膜のような、柔らかい材料の研磨に対応できるケミカルソフト研磨材を開発することができた。さらにポリマーの緩和作用を利用したパッドレス研磨も可能であることを見出した。

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2件)

① Shoji Nagaoka, Maki Horikawa, Tomohiro Shirosaki, Akio Yamanouchi, Hideo Sakurai, Masanori Nagata, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Chemical Polishing Soft Materials Prepared from Cellulose/Ceria Hybrid

Microbeads for Quartz Glass Substrate, Transactions of the Materials Research Society of Japan, to be submitted.

② Akio Yamanouchi, Shoji Nagaoka, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Chemical Polishing Soft Materials prepared from Cationic Polymer Spherical Microbeads for Transparent Conductive Layer, 2011.10.27, Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium On High Polymers (15th) and Fibers (13th).

[学会発表] (計4件)

① Shoji Nagaoka, Maki Horikawa, Tomohiro Shirosaki, Akio Yamanouchi, Hideo Sakurai, Masanori Nagata, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Chemical Polishing Soft Materials Prepared from Cellulose/Ceria Hybrid Microbeads for Quartz Glass Substrate, 2011.12.19, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜市.

② Akio Yamanouchi, Shoji Nagaoka, Tomohiro Shirosaki, Maki Horikawa, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Chemical Polishing Soft Materials prepared from Cationic Polymer Spherical Microbeads for Transparent Conductive Layer, 2011.10.27, Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint Symposium On High Polymers (15th) and Fibers (13th), 韓国、釜山.

③ 山之内 瑛生, 永岡 昭二, 城崎 智洋, 堀川 真希, 高藤 誠, 佐川 尚, 田上梨沙, 伊原 博隆, アミノ化ポリマービーズの調製とITO透明電膜ソフト研磨材への応用, 2011.2.9, 第25回熊本県産学官技術交流会, 熊本

④ 山之内 瑛生, 永岡 昭二, 城崎 智洋, 堀川 真希, 高藤 誠, 佐川 尚, 吉川 暹, 伊原 博隆, イオン性ポリマービーズの調製とITO透明電膜ソフト研磨材への展開, 2010.11.7, 日本化学会西日本大会, 熊本

⑤ 永岡 昭二, 山之内 瑛生, 城崎 智洋, 堀川 真希, 高藤 誠, 佐川 尚, 伊原 博隆, カチオン性ポリマービーズの調製とITO透明電膜ソフト研磨材への展開, 2010.9.16, 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎

⑥ 孫田 明忠, 屯田 和宏, 永岡 昭二, 石橋 崇正, 高藤 誠, 伊原 博隆, 硬質無機材/セルロース複合微粒子の調製とシリコンウエハソフト鏡面化材への応用, 2009.7.11, 第46回化学関連支部合同九州大会, 北九州

⑦ Shoji Nagaoka, Akinari Magota, Kazuhiro Tonda, Kahoko Miyazaki, Makoto Takafuji, Hiroataka Ihara, Preparation of Cellulose/Inorganic Particles Composite Spherical Microbeads using Viscose Phase Separation Method and their Evaluation as Abrasive Materials for Silicon and Glass Substrate, 2009.12.6, 11th Pacific Polymer Conference, Cairns, Australia.

〔図書〕(計1件)

① 永岡 昭二, 伊原 博隆, セルロースからの三原色マイクロビーズの調製とその環境浄化色材への展開～コアシェル微粒子の設計・合成技術・応用の展開, (株) CMC 出版, pp.41-51, 2010.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 研磨方法

発明者: 永岡 昭二、城崎 智洋、堀川 真希、永田 正典、伊原 博隆、高藤 誠、佐川 尚、吉川 暹、佐藤 賢、田上 梨沙
権利者: 熊本県、熊本大学、西日本長瀬、京都大学

種類: 公開特許公報

番号: 2010-204842

出願年月日: 2010年9月13日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計2件)

名称: 酸化チタン・炭素複合粒子及びその製造方法

発明者: 石原 晋一郎、池田 政史、向山 秀明、永岡昭二、永田 正典、長澤 長八郎

権利者: 熊本県、(株) 興人

種類: 特許

番号: 4868326

取得年月日: 2011年11月25日

国内外の別: 国内

名称: 光触媒担持体の製造方法

発明者: 有永 健二、濱岡 重則、永岡 昭二、伊原 博隆

権利者: 熊本県、熊本大学、大東化成工業(株)

種類: 特許

番号: 4738851

取得年月日: 2011年5月13日

国内外の別: 国内

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永岡 昭二 (NAGAOKA SHOJI)

熊本県産業技術センター・材料・地域資源室・研究主幹

研究者番号: 10227994

(2) 研究分担者

伊原 博隆 (IHARA HIROTAKA)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 10151648

堀川 真希 (HORIKAWA MAKI)

熊本県産業技術センター・材料・地域資源室・研究員

研究者番号: 70554054

(3) 連携研究者

()

研究者番号: