

博士論文

セラミックスナノ粒子を用いた
循環型研磨加工システムの研究

2005年

佐藤 誠

目 次

第 1 章	序論	1
1. 1	従来技術	1
1. 2	本研究の意義	2
第 2 章	隙間剤入りスラリーを用いたガラスディスクの循環型 研磨加工	6
2. 1	緒言	6
2. 2	基礎研磨試験	6
2. 2. 1	研磨スラリー	6
2. 2. 2	研磨試験方法	7
2. 3	基礎研磨試験結果	10
2. 3. 1	基礎研磨試験結果と考察	10
2. 3. 2	抜粋研磨試験	13
2. 4	新しい研磨スラリーの提案	22
2. 4. 1	研磨試験方法	24
2. 4. 2	両面研磨試験の結果と考察	26
第 3 章	キレート剤入りスラリーによるアルミディスクの テクスチャリング	33
3. 1	緒言	33
3. 2	試験方法	35
3. 2. 1	テープテクスチャリング加工試験	35
3. 2. 2	エッチング試験	35
3. 2. 3	テクスチャリング加工液の性状測定	35
3. 2. 4	ダイヤモンド砥粒の改質	35
3. 3	結果と考察	39
3. 3. 1	潤滑剤の効果	39
3. 3. 2	砥粒濃度の最適化	39
3. 3. 3	キレート剤の効果	43
3. 3. 4	ダイヤモンド砥粒改質の効果	47
3. 4	結言	55

第 4 章	新しい構造の砥粒（セラミックスナノ粒子）内包 研磨パッドによるシリコンウェーハの研磨	56
4. 1	緒論	56
4. 2	試験方法	57
4. 2. 1	研磨パッドの試作	57
4. 2. 2	砥粒の遊離性の確認方法	57
4. 2. 3	研磨試験方法	61
4. 3	結果と考察	69
4. 3. 1	LHA Pad の砥粒の遊離性	69
4. 3. 2	基礎評価試験（第 1 研磨試験）	69
4. 3. 3	研磨性能の温度依存性の調査（第 2 研磨試験）	75
4. 3. 4	砥粒の使用量	79
4. 4	結言	81
第 5 章	新しい構造の砥粒（セラミックスナノ粒子）内包研磨 パッドによるシリコンウェーハ酸化膜の CMP への応用	82
5. 1	緒言	82
5. 2	試験方法	85
5. 2. 1	研磨パッドの試作	85
5. 2. 2	研磨試験方法	85
5. 3	結果と考察	86
5. 3. 1	基礎評価試験（第 1 研磨試験）	86
5. 3. 2	材料選択性研磨試験（第 2 研磨試験）	96
5. 4	結言	99
第 6 章	キレート樹脂砥粒（セラミックスナノ粒子）内包 研磨パッドの Cu-CMP への応用	100
6. 1	緒言	100
6. 2. 1	研磨パッドの試作	102
6. 2. 2	研磨パッドの Cu ²⁺ イオン吸着性確認試験	102
6. 2. 3	研磨試験方法	104
6. 3	結果と考察	109
6. 3. 1	Cu ²⁺ イオン吸着性試験	109
6. 3. 2	基礎評価試験（第 1 研磨試験）	109

6. 3. 3 材料選択性試験 (第 2 研磨試験)	119
6. 4 結言	119
第 7 章 結論	121
謝 辞	124
発表論文一覧	125

第 1 章 序論

1. 1 従来技術

従来，研磨加工は遊離砥粒研磨によって行われてきた．この加工方法は比較的簡単な装置によって高精度の表面品質が得られる反面，高度な熟練技能が必要であった．現在では研磨装置の精度向上や，周辺環境を安定化させることにより，一度最適な研磨条件を見出せば，高度な熟練技能がなくても安定して加工できるようになってきた．その例として，半導体デバイスの多層配線を作るときに必要な化学的機械的研磨加工（CMP: Chemical Mechanical Polishing）¹⁾ や，ハードディスク基板の表面研磨²⁾，³⁾，⁴⁾，テクスチャリング加工等がある．しかし，大量の廃棄物はその加工によって生ずるという問題点がある．この廃棄物の問題に関しては未だ根本的には解決されていない．遊離砥粒研磨における廃液のリサイクルをする試み²⁰⁾ もされているが，実用化には至っていない．

こうした中で研磨加工の廃棄物問題を解決する手段の一つとして研磨工具（研磨パッド，研磨プレート）に砥粒を固定して研磨加工を行うという考え方がある．しかし，従来の固定砥粒研磨工具は砥粒を樹脂で固め，保持する構造で，性能があまり良くない．これを解決するために，ケミカル作用の付加を目的として KOH などを工具内に入れる試み⁷⁾，⁸⁾ がなされていた．この他にも，固定砥粒研磨工具を用いた技術として，工具速度が 0.1m/s までの加工である研磨方式での新しい試み¹⁾，⁵⁾ - ¹¹⁾，¹³⁾ - ¹⁶⁾，¹⁸⁾ と工具速度が 1m/s 以上の加工である研削方式での新しい試み¹²⁾，¹⁷⁾ - ¹⁹⁾ の 2 つのアプローチがなされている．研削方式では新たな装置の開発が必要となり，研究に多大な時間と費用が掛かり，その技術が確立されても普及が見込めない等の問題点がある．研磨方式の場合は，現在使われている装置をそのまま利用できる可能性がある．また，研磨方式はスクラッチ傷が入りにくいため最終研磨への適用も可能である．しかし，良好な表面粗さと高い研磨レートとを両立させる事が困難¹⁾ - ³⁾ であり，実用化されている方法はまだ存在しない．

1. 2 本研究の意義

本研究では、図 1.1 に示すような廃棄物が少なく環境循環に適した新しい循環型研磨システムの構築を最終目標とし、研磨方式による新しい研磨工具の開発により、研磨加工の高能率化、高品位化、低廃棄物化を目指した。図 1.2 に本研究の構成を示す。

第 2 章では、セリアスラリーによるガラスディスクの研磨加工において性能向上を目指し、脂肪酸塩を加えることによるセリアスラリーの改良を検討した。

第 3 章では、アルミニウムに Ni-P メッキを施したアルミディスクのテープテクスチャリングにおけるテクスチャリング加工液の改良について潤滑剤・添加剤・砥粒濃度・砥粒形状の観点から検討した。

第 4 章では、第 2 章の結果を基に、砥粒を完全に保持しない砥粒緩内包(LHA: Loose Held Abrasive)構造の研磨パッド (LHA 研磨パッド) を考案し、シリコンウェーハの研磨に対する有効性、廃棄物量の検討を行った。

第 5 章では、第 4 章で提案した砥粒緩内包(LHA: Loose Held Abrasive)構造の LHA 研磨パッド化学的機械的研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing), 特に層間絶縁膜(ILD: Inter Layer Dielectrics) CMP (ILD-CMP)に適用することが可能かどうか調査した。また、素子間分離膜(STI: Shallow Trench Isolation) CMP (STI-CMP)にも適応可能か検討した。

第 6 章では、第 3 章の結果を基に、砥粒内包研磨パッドの樹脂母材にキレート基を固定し研磨パッドに接した部分のみを優先的に研磨する砥粒内包キレート樹脂研磨パッド(AC Pad : Involving abrasive grains and chelating resin polishing pad)を提案し、これを用いて化学作用の強い(環境負荷の大きい)研磨液を使用しない Cu-CMP の可能性を探る試みを行った。

第 7 章では、得られた結論と意義について述べた。

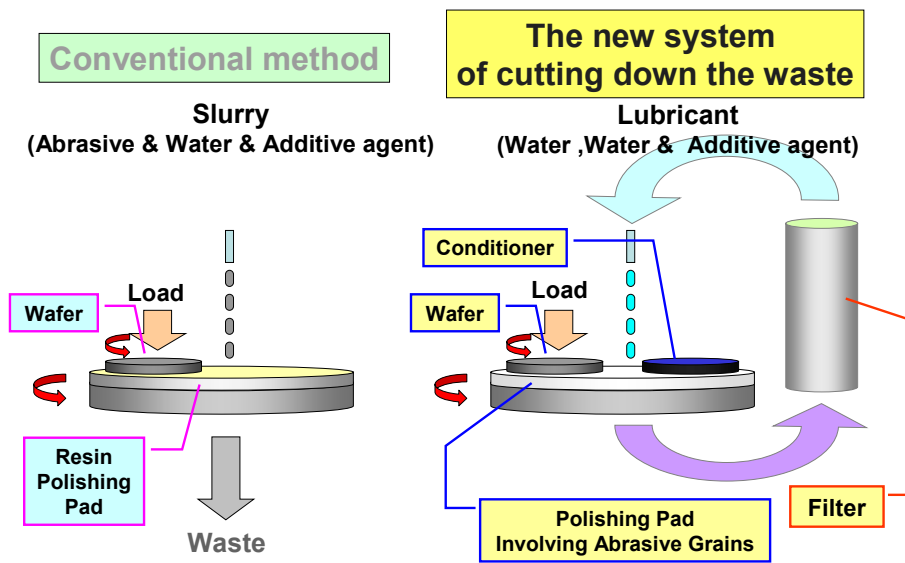


Fig.1.1 New Polishing system

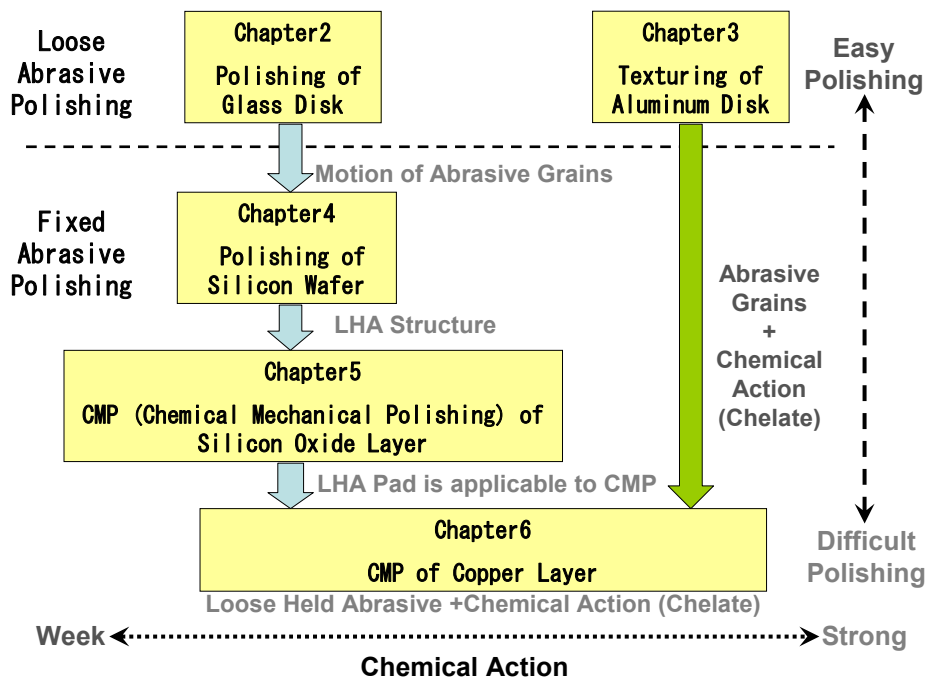


Fig.1.2 Composition of this study

参考文献

- 1) 土肥俊郎：詳細半導体 CMP 技術，工業調査会．
- 2) 佐藤郁，安井平司，鈴木幸雄，小林深：磁気ヘッドスライダの極低浮上化に及ぼす基板の超平滑ポリシングの効果，精密工学会誌，**60**，9(1994)，1268．
- 3) 安井平司，佐藤郁，松永竜二，鈴木幸雄：アルミナ砥粒による磁気ディスク基板の高平滑ポリシングに関する研究（第2報），精密工学会誌，**60**，11(1994)，1631．
- 4) 安井平司，鈴木幸雄，小林高之：磁気ディスク基板の端面ダレ無しポリシング法の研究(第1報)，精密工学会誌，**63**，3(1997)，404．
- 5) 石黒勝祐：固定砥粒研磨パッド，電子材料，**39**，5(2000)，83．
- 6) 高綺，谷泰弘，村上康幸：シリカ砥粒入り研磨パッドの開発，精密工学会秋季大会学術講演会論文集(2001)，406．
- 7) 高綺，谷泰弘，柳原聖：KOHを含有したシリカ入り研磨パッドの加工特性，精密工学会春季大会学術講演会論文集(2002)，475．
- 8) 高綺，谷泰弘，柳原聖：KOHを含有したシリカ入り研磨パッドの加工特性，精密工学会秋季大会学術講演会論文集(2002)，535．
- 9) 安井感，河村喜雄，山口宇唯，片桐創一，金井史幸，徳田光雄，河合亮成，田中嘉弘，本田実，森山茂夫：STI用固定砥粒 CMP(FX-CMP)の開発，精密工学会秋季大会学術講演会論文集(2001)，413．
- 1 0) 安井感，河村喜雄，山口宇唯，片桐創一，金井史幸，徳田光雄，河合亮成，田中嘉弘，本田実，森山茂夫：STI用固定砥粒 CMP(FX-CMP)の開発(第2報)，精密工学会春季大会学術講演会論文集(2002)，512．
- 1 1) 片桐創一，安井感，河村喜雄，山口宇唯，長澤正幸，金井史幸，河合亮成，徳田光雄，田中嘉弘，本田実，山田延弘，森山茂夫：STI用固定砥粒 CMP(FX-CMP)の開発(第3報)，精密工学会春季大会学術講演会論文集(2002)，513．
- 1 2) 周立波，河合真二，本田将之，清水淳，江田弘，焼田和明：

- Si ウエハの Chemo-Mechanical-Grinding (CMG) に関する研究, 精密工学会誌, 68, 12 (2002) 1559.
- 1 3) 吉川昌範, 戸倉和, 甲斐聡: 固定砥粒によるジルコニアセラミックスの仕上, 精密工学会誌, 57, 6 (1991) 1035.
 - 1 4) 河田研治, 谷泰弘: 高密度ラッピング砥石の開発とその高脆材料の鏡面研磨への応用, 日本機械学会論文集 (C 編), 57, 10 (1991) 3314.
 - 1 5) 富田洋司, 江田弘, 中村勝: 固定砥粒による Si ウエハの超精密加工に関する研究, 精密工学会誌, 61, 10 (1995) 1428.
 - 1 6) 榎本俊之, 島崎裕, 谷泰弘, 江藤桂, 日暮久乃, 山口幸男, 酒井安昭: マイクロカプセルを利用したラッピング砥石によるメカノケミカル研磨, 日本機械学会論文集 (C 編), 65, 4 (1999) 1698.
 - 1 7) 芳賀善九, 仙波卓弥: アルミニウム合金電極に生じる陽極酸化皮膜を用いて固定化したシリカ砥粒によるジルコニアセラミックスの電気泳動研磨, 日本機械学会論文集 (C 編), 63, 7 (1997) 2570.
 - 1 8) 安井感, 片桐創一, 田中嘉弘, 本田実, 森山茂夫: STI 用固定砥粒 CMP, 機械と工具, 5 (2002) 43.
 - 1 9) 池野順一, 矢野克行, 不破徳人, 澁谷秀雄, 深澤隆, 堀内宰, 河西敏雄: 環境に優しい鏡面研削砥石の政策に関する一考察, 精密工学会誌, 67, 4 (2001) 461.
 - 2 0) 安部直樹, 大脇良文: CMP 廃水の処理・リサイクルの現状と今後の課題, 砥粒加工学会誌, 43, 12 (1999) 24.

第2章 隙間剤入りスラリーを用いたガラスディスクの循環型研磨加工

2.1 緒言

カーナビゲーションやノートパソコン等に内蔵されているハードディスクドライブには、ガラスディスクが使われている。このガラスディスクの表面は非常に細かい表面粗さ（Ra で数 Å）を要求されるが、それを実現するために何段階もの加工工程を経て最後にポリッシュ（研磨）が行なわれる。ガラスディスク表面の表面粗さに対する要求精度は年々厳しくなる一方である。ガラスディスク加工の最終工程であるポリッシュ（研磨）工程では、セリアなどの砥粒を水に分散させたスラリーをかけながらポリッシュ（研磨）が行われる。このスラリーは循環させながら使用するが、スラリー中の砥粒が破碎する等して研磨レートが低くなり、また異物が混入し傷が入りやすくなるため定期的（例えば1日毎）に廃棄される。この廃棄は環境負荷が大きく、廃棄コストがかなりかかる。このとき研磨能率が高ければガラスディスク1枚あたりの廃棄物量は少なくなり、加工のトータルコストも低くなる。また、従来法より高品位加工ができる研磨方法を見出せば、加工工程を減らすことが出来、それによりコストダウンを実現し、さらに廃棄物量も少なくできる。

本章ではガラスディスク加工のトータルコスト削減と環境負荷の低減を実現する研究の一環として、従来のガラスディスク研磨加工に対して一段と高い高能率化、高品位化を目指して研磨スラリーに加える添加物を検討した。その結果、新しい研磨スラリーを提案するに至りこれを報告する。

2.2 基礎研磨試験

2.2.1 研磨スラリー

本章では研磨スラリーに加える添加物として脂肪酸塩を用いる。脂肪酸塩は研削油剤などに用いられ研磨能率を向上させる効果があるとされており^{1)・2)}、また、金属の切削においても効果が確認されている^{3)・4)}。さらに脂肪酸塩自体は天然に存在する物質

であり、自然環境の下でバクテリア等により分解される為、環境への負荷が少ない。

最初の実験には各種脂肪酸塩の効果を調査する為に、表 2.1 に示すような炭素数が 8(C8)から 22(C22)までの脂肪酸カリウム塩を用い、濃度は 0.5mass%、1mass%、2mass%の 3 種類用意した。これらの液に砥粒として平均粒径約 0.8 μ m のセリアを 10mass% 添加し、スラリーとした。

表面張力の測定には滴下法を用い、それぞれ 20 回測定を行い、その平均値を用いた。

2. 2. 2 研磨試験方法

研磨方式

研磨方式としては、図 2.1 に示すように、片面研磨方式の研磨機を用いて回転する研磨パッドに各スラリーを供給しつつ、ガラスディスクをワークピースホルダーに固定し、研磨パッドに押し当てながら片面研磨を行った。

研磨条件

研磨条件を表 2.2 に示す。研磨試験時のワークピースホルダーと研磨パッドのとの回転中心軸間距離は 100mm とした。また、研磨パッドのコンディショニングについてはダイヤモンドコンディショナー SD#100 を用い、定盤貼付け直後の研磨パッドに対しては全面当たりするまでコンディショニングを行い、さらに各試験前にも 10 分間行った。研磨試験は各研磨スラリーにつき 5 回ずつ実施した。

評価方法

研磨後のガラスディスクに対し、純水中で超音波洗浄を 10 分間、500rpm で 5 分間スピン乾燥（約 25 $^{\circ}$ C）を行った。研磨レートは各ガラスディスクの研磨前後の重量を精密電子天秤で 0.01mg の単位まで読み取り、その変化量と密度より厚みの変化を計算し研磨レートを導き出した。表面粗さ (Ra) については干渉型顕微鏡 (Zygo New View 200) により測定し、各ガラスディスクにつき 4 箇所測定しその平均値を用いた。粘度測定は B 型粘度計にて 23 $^{\circ}$ C で行った。

Table 2.1 Fatty Acid Salts

	Fatty Acid Salts	Fatty Acid / Kalium Ratio mol/mol	Surface Tension 10 ⁻³ N/m		
			Concentration of Fatty Acid Salts		
			0.5 mass%	1.0 mass%	2.0 mass%
C8-K1	Potassium Caprylate	1 / 1	61	46	33
C12-K1	Potassium Laurate	1 / 1	37	31	30
C16-K1	Potassium Palmitate	1 / 1	69	62	53
C18-K1	Potassium Stearate	1 / 1	68	91	89
C18-K2	Potassium Stearate	1 / 2	74	69	74
C18:F1-K1	Potassium Oleate	1 / 1	28	29	28
C22-K1	Potassium Behenate	1 / 1	70	71	72

Table 2.2 Polishing Conditions (Single Side Polishing)

Polishing Pad	Rodel Nitta MH-C15A ($\phi 320\text{mm}$)
Polishing Pad Revolutions	0.5s^{-1}
Work piece	Aluminosilicate Glass ($\phi 65\text{mm}$)
Work piece Revolutions	0.5s^{-1}
Polishing Pressure	18.7kPa
Abrasive Grains	Mirek E-10 (10mass%)
Slurry Flow	$0.17\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Polishing Time	600s

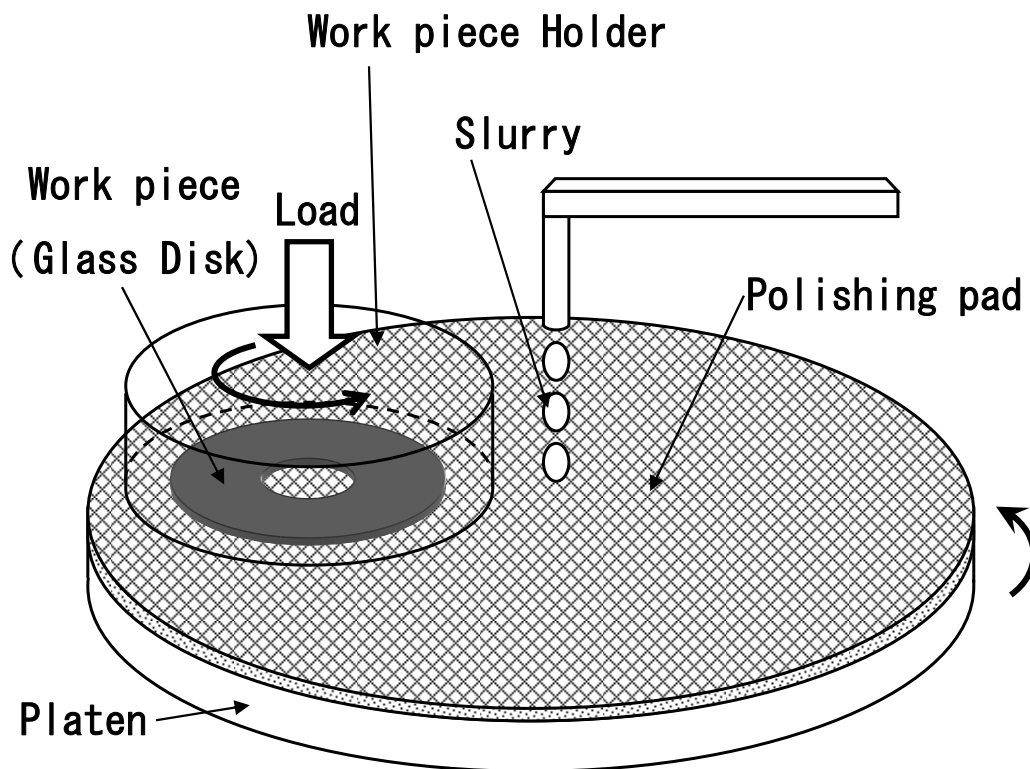


Fig.2.1 A schematic of the polishing experimental setup

2. 3 基礎研磨試験結果

2. 3. 1 基礎研磨試験結果と考察

図 2.2 に C8-K1, C12-K1, C16-K1 を示し, 図 2.3 に C18-K1, C18-K2, C18:F1-K1, C22-K1 を示す. 炭素数 16 以下の脂肪酸塩 (C8-K1, C12-K1, C16-K1) はそれぞれ濃度の影響をあまり受けず, 研磨レートは低い. これらの中では C12-K1 の研磨レートが最も高く, 表面粗さも最も細かくなった. これは C12-K1 の表面張力が低い為, 砥粒の分散が良好であり, 作用砥粒が多くなった為と考えられる.

また, C18:F1-K1 も C12-K1 と同じような研磨レートと表面粗さであるが, これも表面張力が同様に低い値である事が原因と考えられる.

C18-K1 と C22-K1 の研磨性能はよく似た挙動を示し, 研磨レートは濃度 2mass% で最高となり, 表面粗さは濃度 0.5mass% 以上では濃度が濃くなるに従い細かくなる. これらはともに濃度 2mass% までは脂肪酸塩の析出が適度であり, この析出した脂肪酸塩が砥粒の動きを拘束する事により, 砥粒が効率的に働き, 研磨能率が上昇するものと考えられる.

また, C18-K2 は濃度 0.5mass%, 1mass% で研磨レートが高く, 今回の試験の中で最高値を示している. また, 表面粗さも今回の試験サンプルの中で最も細かくなっている.

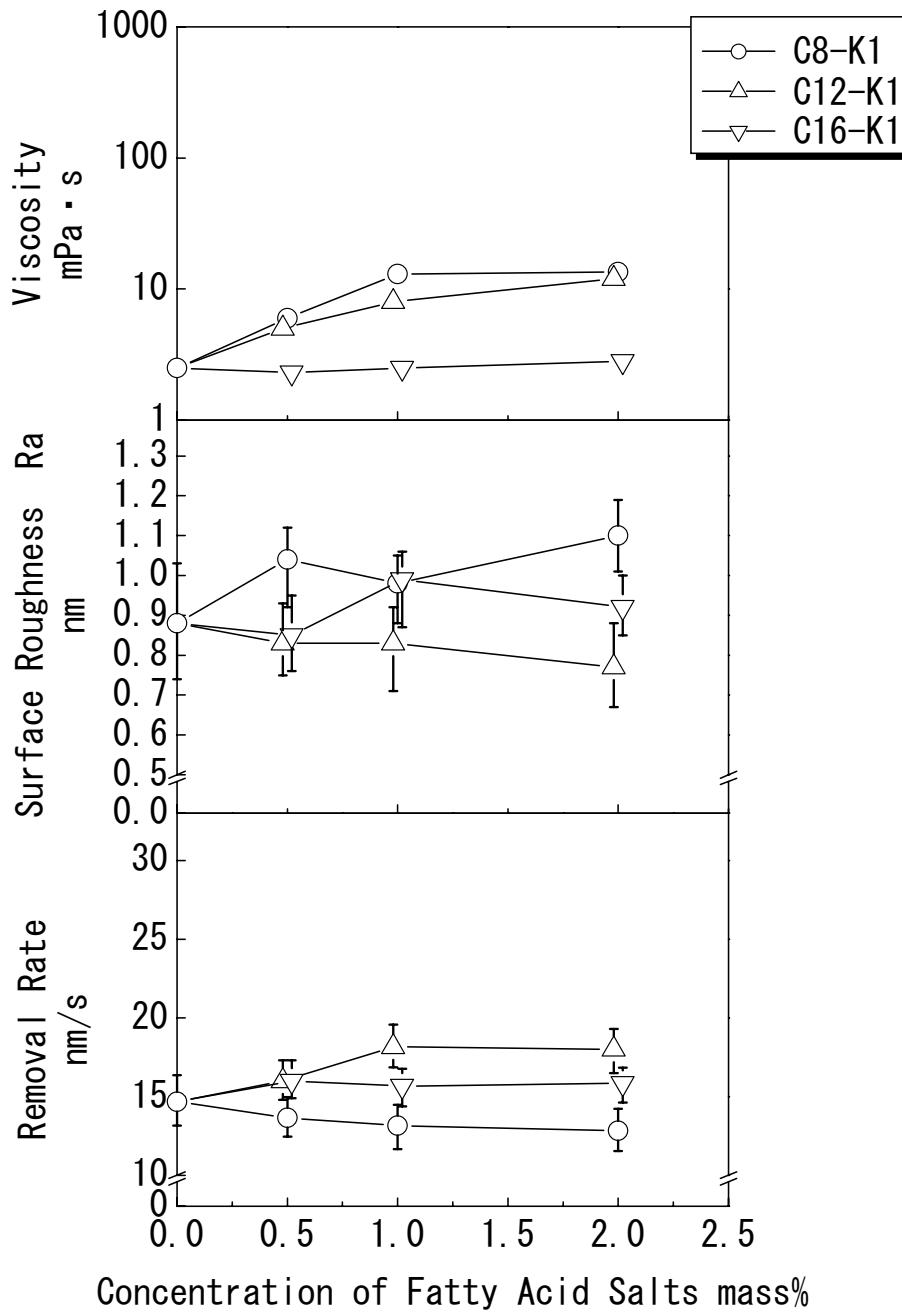


Fig.2.2 Influence of change in Concentration of Fatty Acid Salts on Polishing Performance (C8-K1, C12-K1, C16-K1)

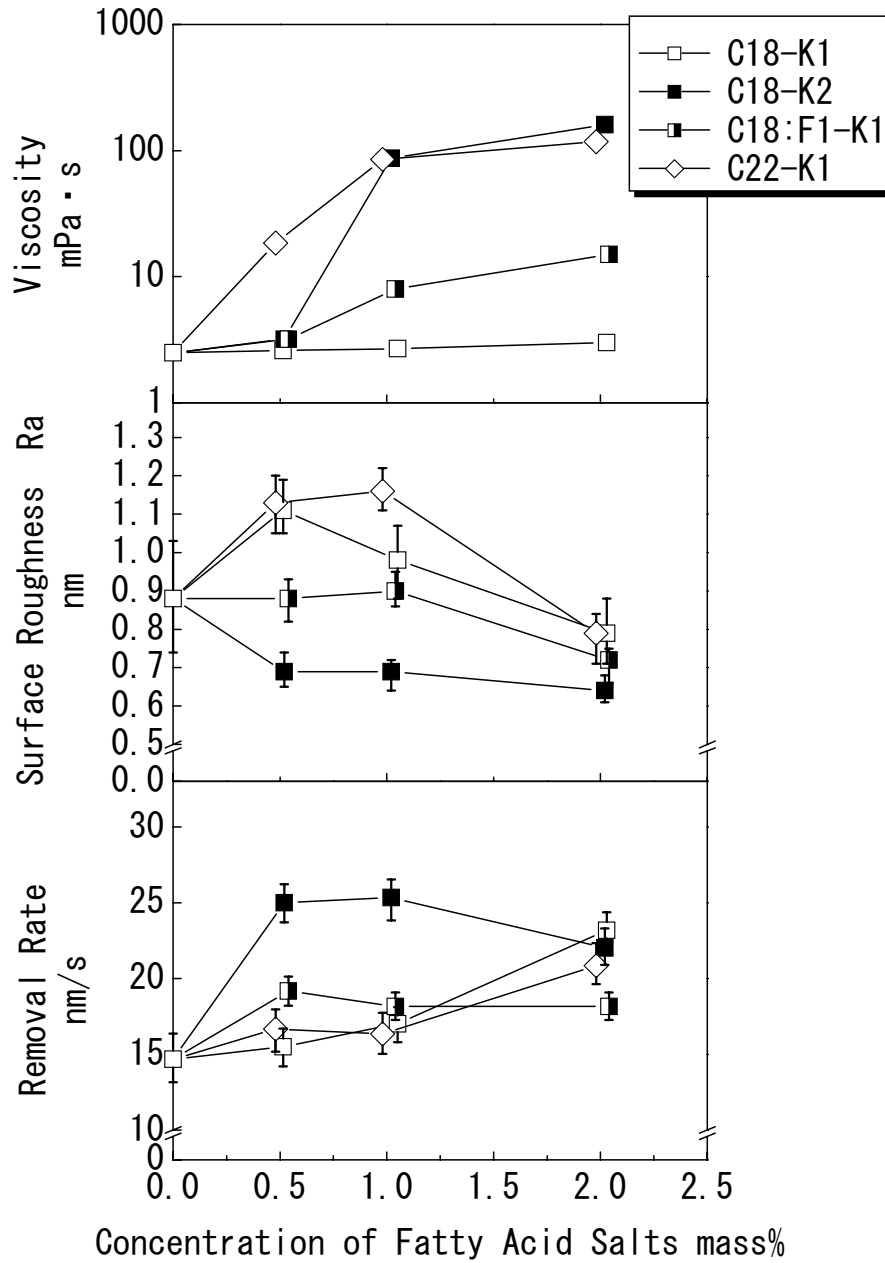


Fig.2.3 Influence of change in Concentration of Fatty Acid Salts on Polishing Performance (C18-K1, C18-K2, C18:F1-K1, C22-K1)

2. 3. 2 抜粋研磨試験

ここで、試験サンプルの中で研磨レートの最高値が高いものから3点、C18-K1、C18-K2、C22-K1について、脂肪酸塩の濃度の影響が明確になるように更に濃度 4mass%のスラリーを作り、比較した。

脂肪酸塩濃度とスラリー粘度

脂肪酸塩濃度とスラリー粘度との関係を図 2.4 に示す。C18-K1 は濃度 2mass%までは粘度が低いまま推移し、濃度 2mass%を過ぎてから急に粘度が高くなる。これは脂肪酸塩が析出して出来たゲルが点在していたものが、濃度 2mass%を過ぎてから密集し繋がり粘度が高くなった為と考えられる。

C18-K2 は濃度 0.5mass%から 1mass%の間で粘度上昇があり、その後緩やかになり濃度 2mass%からさらに大きく上昇している。C18-K2 はカリウムイオンが C18-K1 に対し 2 倍でアルカリ性が強く水に溶解易いので濃度 0.5mass%から 2mass%においては濃度転移形(lyotropic)液晶状態⁵⁾、⁶⁾になる。この為 C18-K1 より粘度が高くなり、2mass%以上では脂肪酸塩の析出により、更に粘度が高くなるものと考えられる。

C22-K1 は濃度 0.5mass%から 1mass%まで粘度が上昇し、濃度 1mass%から 4mass%までは緩やかな粘度上昇である。C22-K1 は C18-K1 より水に溶けにくく、濃度 0.5mass%から 1mass%までは脂肪酸塩が析出してゲル状になる為、粘度が急上昇する。濃度 1mass%から 4mass%までは C22-K1 は疎水性が強い為、結晶が成長せず粘度の上昇が緩やかになっていると考えられる。

スラリーの粘度と研磨性能

スラリー粘度と研磨性能との関係を調査する為、ポリエチレングリコール入りスラリーと C18-K1、C18-K2、C22-K1 との比較を行った。ポリエチレングリコールは粘度因子以外、研磨加工にほとんど影響がないと考えられるため対照として用いた。スラリーとしての調整は平均分子量 400 のポリエチレングリコール (PEG#400) の水溶液 (濃度 0, 25, 50, 75, 100mass%) に平均粒径 0.8 μ m のセリアを 10mass% 添加した。C18-K1、C18-K2、C22-K1 については図 2.4 のデータを基にし、脂肪酸塩の添加量を変化させ粘度を調整した。

添加量の範囲はスラリーとして流動性を維持できる範囲である 4mass%以下とした。但し、C18-K1, C18-K2 については粘度 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~ $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 付近で状態が変化しやすく安定しにくいためこの範囲の粘度に調整できなかった。図 2.5 にその結果を示し、各試験でのばらつきをエラーバーで表記する。

PEG#400 は粘度が高くなるにしたがって指数関数的に研磨レートが低くなり、表面粗さは粘度約 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ までほぼ一定でそれ以上で細くなる。これは粘度が高くなるにつれて液膜層が厚くなり、砥粒径とほぼ同じになり砥粒のガラスに対する接触が少なくなる為、研磨レートが低くなり、表面粗さが細くなるものと考えられる。

C18-K1 と C18-K2 は共に粘度が約 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ で研磨レートが急に高くなり、粘度 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ まではほぼ一定（C18-K1 は若干下がる）で $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上で研磨レートが下がり始める。C22-K1 は粘度約 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ でピークを迎える。単純に粘度因子だけ考えるなら PEG#400 と同様に粘度上昇と共に研磨レートが下がり始めるはずであるが、C18-K1, C18-K2 はいずれも一旦研磨レートが上昇し、高い研磨レートを維持してから下がる。また C22-K1 は上昇しすぐに降下する。このことより粘度以外の因子の影響を受けている可能性が高い。

表面粗さについては C18-K1 と C18-K2 は PEG#400 より細くなる。これは脂肪酸塩の分散剤としての効果により、砥粒がより分散した為と思われる。C22-K1 は分散効果が低いため、表面粗さが粗くなる。粘度 $80\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上では C18-K1, C18-K2, C22-K1 のいずれもが PEG#400 と同様に液膜層が厚くなり砥粒径と同じ厚みになり砥粒のエッジのみが作用する為、細くなるものと思われる。

今回の研磨試験条件においては PEG#400 で研磨レートが 0 になる粘度 $80\sim 100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上では液膜層が砥粒径より厚くなり、それが原因で C18-K1, C18-K2, C22-K1 の研磨レート低下と、表面粗さ Ra の低下が生じると考えられる。

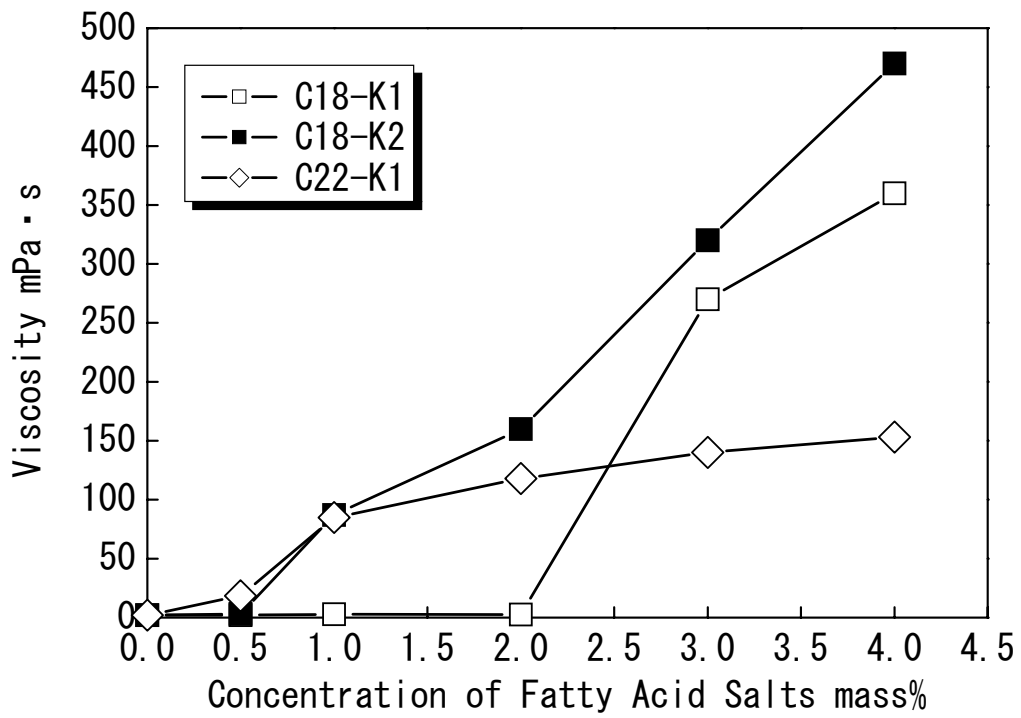


Fig.2.4 Influence of change in Concentration of Fatty Acid Salts on Slurry Viscosity

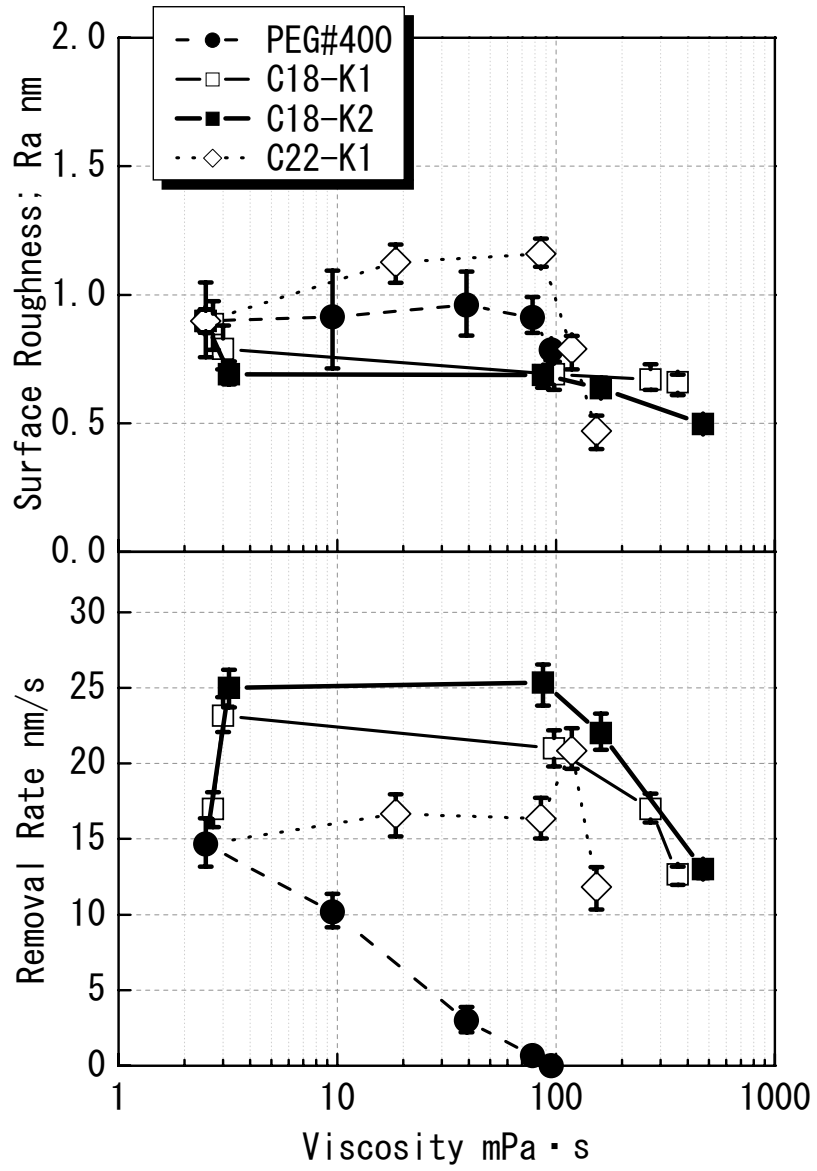


Fig.2.5 Influence of change in Viscosity on Polishing Performance

スラリーの pH と研磨性能

一般にセリアによるガラスの研磨においては pH の影響を受け易いと言われている⁷⁾。スラリーの pH と研磨性能との関係を調査する為、KOH 水溶液(0N,0.001N,0.005N,0.01N,0.1N)に平均粒径 0.8 μ m のセリアを 10mass% 添加したスラリーを対照とし、C18-K1, C18-K2, C22-K1 との比較を行った。C18-K1, C18-K2, C22-K1 については図 2.4 のデータを基にし、脂肪酸塩添加量 4mass% 以下の範囲で添加量を変化させ pH を調整した。C22-K1 については pH7.8 以上では添加量が多くなり、スラリーとして流動性を維持できなかった。図 2.6 にその結果を示し、各試験でのばらつきをエラーバーで表記する。

KOH 水溶液では pH6~13 の範囲において、pH が高くなるに従って研磨レートは緩やかに上昇している。表面粗さについては pH が高くなるに従って僅かに細かくなっている。これに対し C18-K1 は pH9.3 に研磨レートのピークがあり、表面粗さは pH7.6 で急に細かくなりその後緩やかに細かくなっている。KOH 水溶液とは異なった変化をしているので、C18-K1 の研磨性能が pH の影響を受けているとは考えられない。また、C18-K2 は pH12 まで研磨レートが上昇し pH12~13 で急激に研磨レートが変化する。表面粗さも pH8~12 は少しずつ粗くなり pH12~13 で急激に変化しており、研磨性能が pH の影響を受けているとは考えられない。C22-K1 も pH が 7~8 の狭い範囲で研磨レートと表面粗さが大きく異なっている。これらの事から pH と研磨性能との関連性は低い。

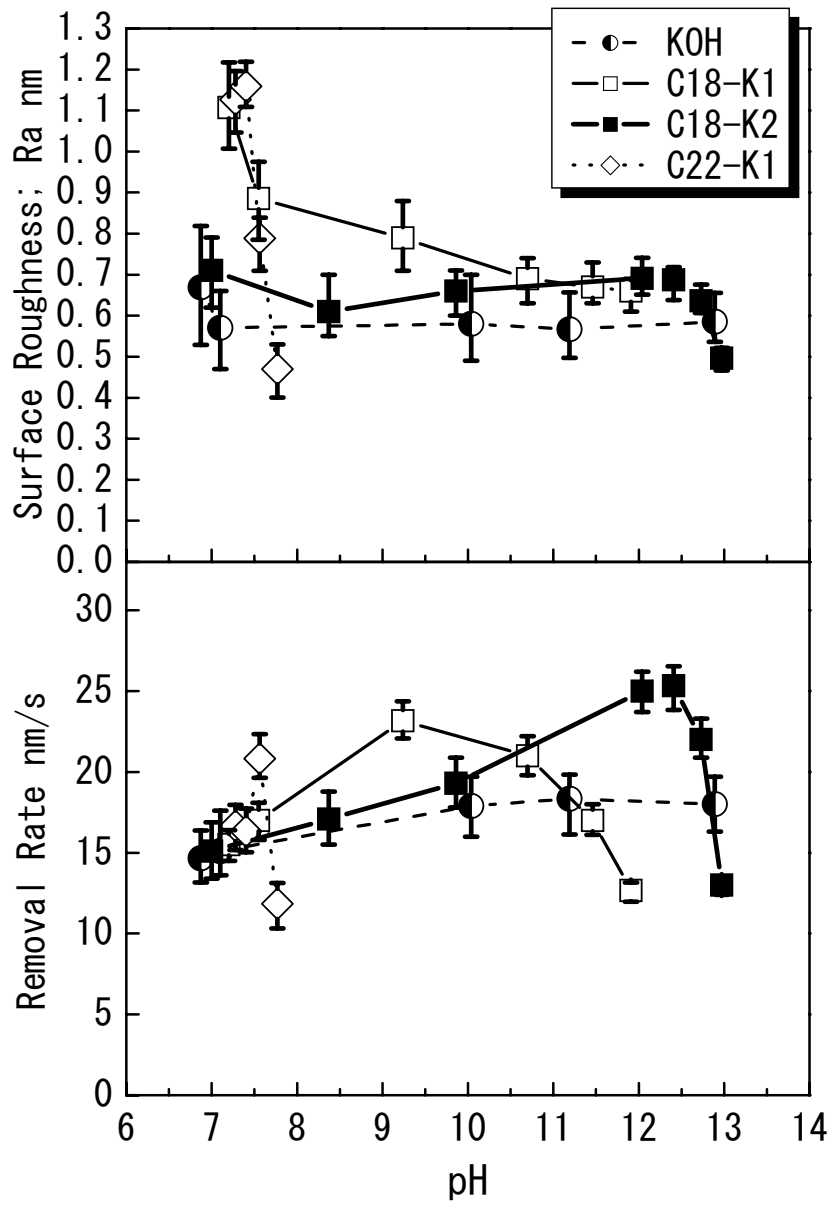


Fig.2.6 Influence of change in pH on Polishing Performance

脂肪酸塩と研磨性能

以上の様に脂肪酸塩水溶液を濃度転移形(lyotropic)液晶状態から析出ゲルの状態で研磨スラリーとして使用する場合、PEG#400 で得られた「研磨スラリーの粘度上昇と共に液膜が厚くなり砥粒が作用しにくくなり研磨性能が悪くなる」現象とは異なる現象がおきている。また、この現象は pH の影響を直接受けているものでも無い。

C8-K1 のように常温で液体である低分子量の脂肪酸塩の場合は、2mass%以下の濃度ではゲル状態にならない。また、C18-K1 の 0.5mass%もゲル状にはなっていない。表面張力が比較的近い C8-K1 と C18-K1 の 0.5mass%の研磨レートを比較するとあまり差は無い。このため、脂肪酸塩の分子量差で生じる化学的性質による研磨性能への影響はほとんど無いものと考えられる。

ここで C18-K2(1mass%)スラリーの水分を蒸発させ、その SEM 写真を図 2.7 に示す。この処理は約 25°Cで行ったので、スラリー中の構造がほぼそのまま残っていると考えられる⁸⁾。針状または繊維状の結晶になった脂肪酸塩が砥粒に絡まっている様子がわかる。この写真により、スラリー中で液晶またはゲル状態(針状または繊維状の結晶)になっている脂肪酸塩が隙間材(Interspace Material)となって砥粒に対し機械的に動きを拘束している事が判明した。

図 2.8 の右側に示す様に、針状または繊維状の結晶になった脂肪酸塩(隙間材)がある場合にはワークピースに作用する砥粒数が多くなり、また砥粒が均質に作用する為、研磨レートが向上し表面粗さが細くなる。隙間材がない場合は図 2.8 の左側のようにワークピースに作用する砥粒数が少なく不均質になる。特にワークピースの端面部に砥粒が集まり端面ダレを起こしやすくなる。

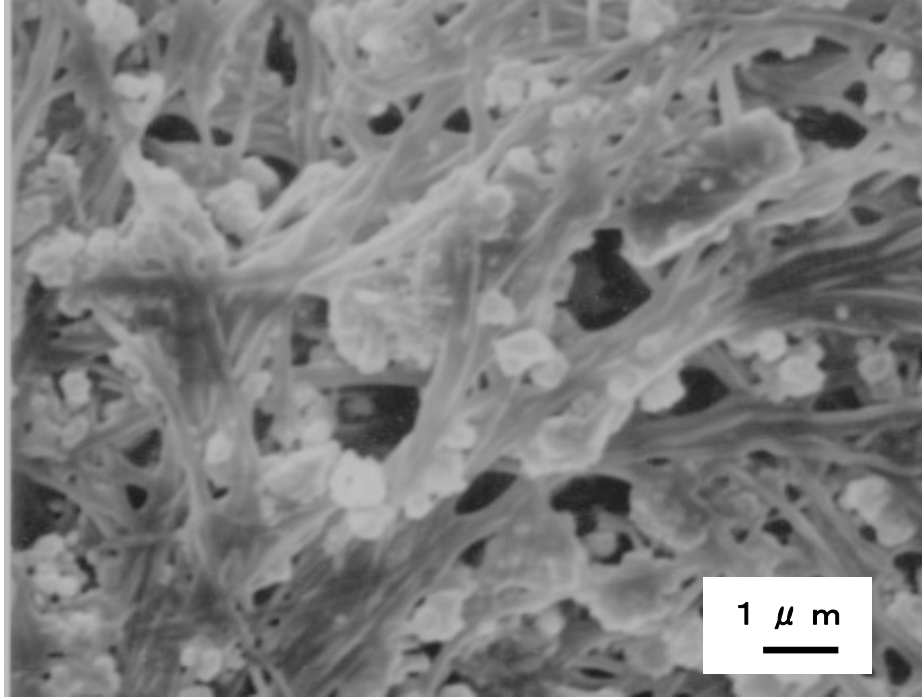


Fig.2.7 SEM micrographs of the dry C18-K2 (1mass%) Slurry

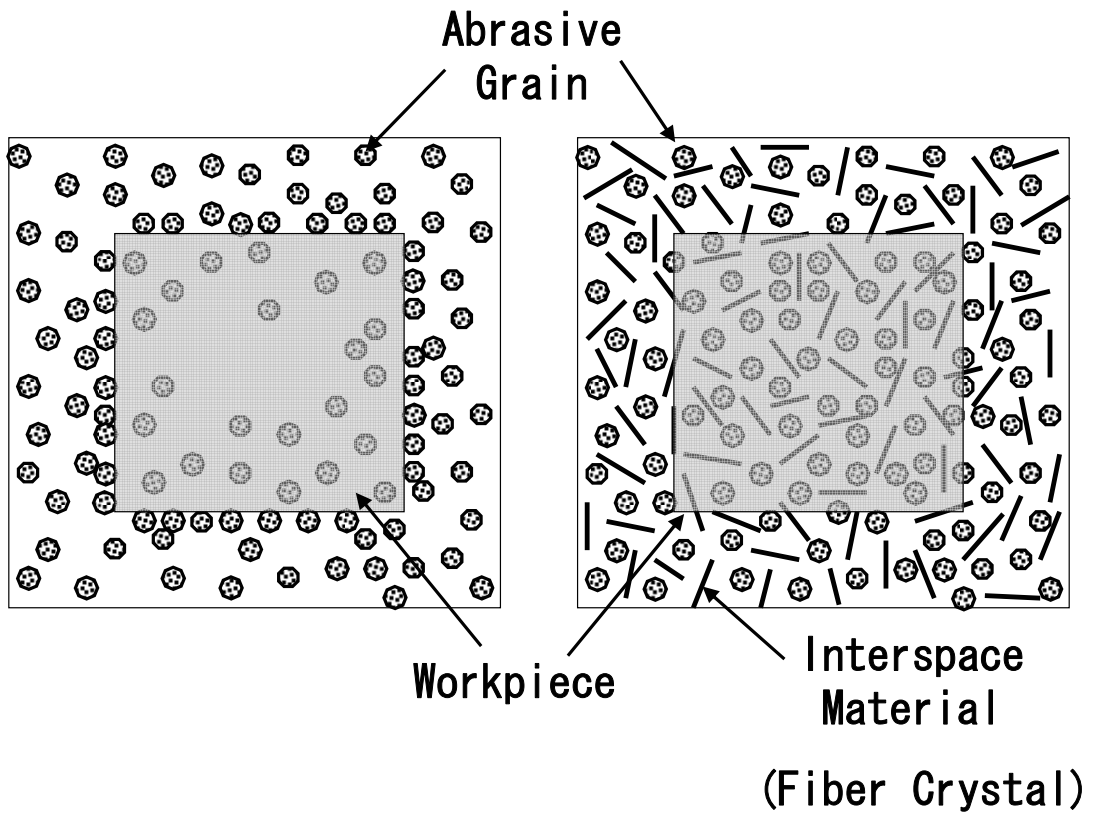


Fig.2.8 Mechanism of the polishing with the Interspace Material

2. 4 新しい研磨スラリーの提案

基礎研磨試験の結果を基に、添加物として針状または繊維状の結晶になった脂肪酸塩（隙間材）を使った、隙間材入り（ISM: Interspace Material）研磨スラリーを提案する。基礎研磨試験において研磨性能が最も良好である C18-K2 (1mass%)を基にして針状結晶が維持出来るように微量のアミンを添加し、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ のセリアを 10mass%加えてこれを ISM 研磨スラリーとした。その概略構造を図 2.9 に示す。

研磨スラリーに機械的作用を及ぼす添加物を加える手法としては、盧らが提案する複合粒子研磨法⁹⁾があるが、これは研磨パッドの代わりにスラリー中にポリマー粒子を導入しようというものである。これに対し、本報の提案は従来型研磨パッドを用いスラリー中に隙間材を用いる事によりスラリー中の砥粒の動きをある程度拘束し、これにより研磨性能を向上させようという点で異なる。また、スラリーを循環使用しようとした場合、ポリマー粒子は砥粒より大きい為、異物除去フィルターを通過できないが、ISM スラリーはスラリー中に添加するものが脂肪酸塩である為、供給前の異物除去フィルターを比較的通過し易い。また、使用済みスラリーを廃棄する際に、微生物による分解も可能である為、環境に対する負荷が少ない。

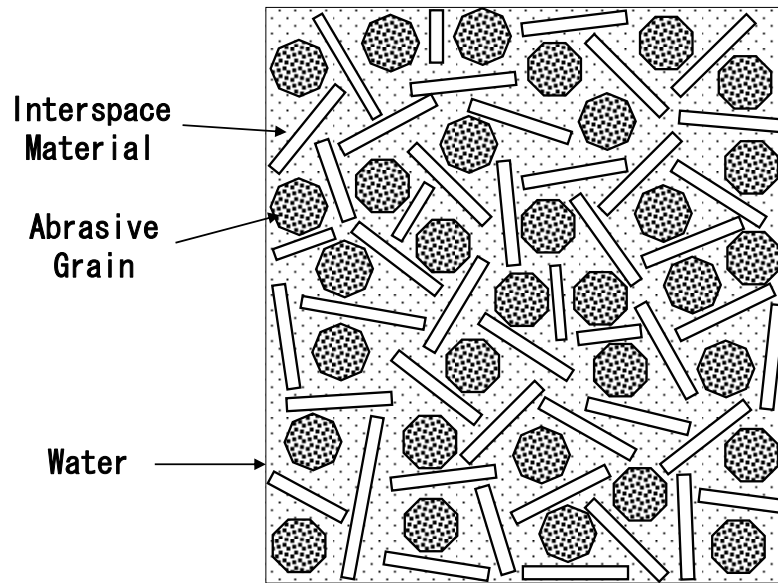


Fig.2.9 Structure of the ISM Slurry

2.4.1 研磨試験方法

この ISM 研磨スラリーを用いて両面研磨試験を行った。対照のスラリーとしては純水に平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ のセリアを 10mass% 加えたものを用いた。試験条件を表 2.3 に、研磨試験装置を図 2.10 に示す。スラリーは循環式で供給され、循環過程の途中に $2\mu\text{m}$ 以下を通すフィルターを設置した。研磨パッドのコンディショニングには基礎研磨試験と同様にダイヤモンドコンディショナー SD#100 を用いた。定盤貼付け直後の研磨パッドに対しては全面当たりするまでコンディショニングを行い、さらに各試験前にも 10 分間行った。各スラリーでの研磨試験は 1 バッチ 3 枚のガラスディスクを用い、5 回実施した。

研磨後のガラスディスクに対し、基礎研磨試験と同様に純水中で超音波洗浄を 10 分間、500rpm で 5 分間スピン乾燥（約 25°C ）を行った。研磨レートは基礎研磨試験と同様にして求め、5 回の試験の平均値を用いた。表面粗さ (Ra)、微小うねり (Wa) は干渉型顕微鏡 (Zygo New View 200) により測定した。また、ガラスディスク表面付着物量は干渉型顕微鏡の 3 次元映像より突起をカウントして導き出した。これらの測定値は、各ガラスディスクにつき片面 2 箇所ずつ合計 4 箇所測定しその平均値より導き出した。端面ダレ (Duboff) は斜入射干渉型平面度測定機 (TROPEL MF200HR) で測定した。

Table 2.3 Polishing Conditions (Double Side Polishing)

Polishing Pad	Rodel Nitta MH-C15A ($\phi 320\text{mm}$)
Over Plate Revolutions	-0.25s^{-1}
Under Plate Revolutions	0.75s^{-1}
Work piece	Alminosilicate Glass ($\phi 65\text{mm}$)
Polishing Pressure	9.8kPa
Abrasive Grains	Mirek E-10 (10mass%)
Slurry Flow	$13.9\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Polishing Time	7200s

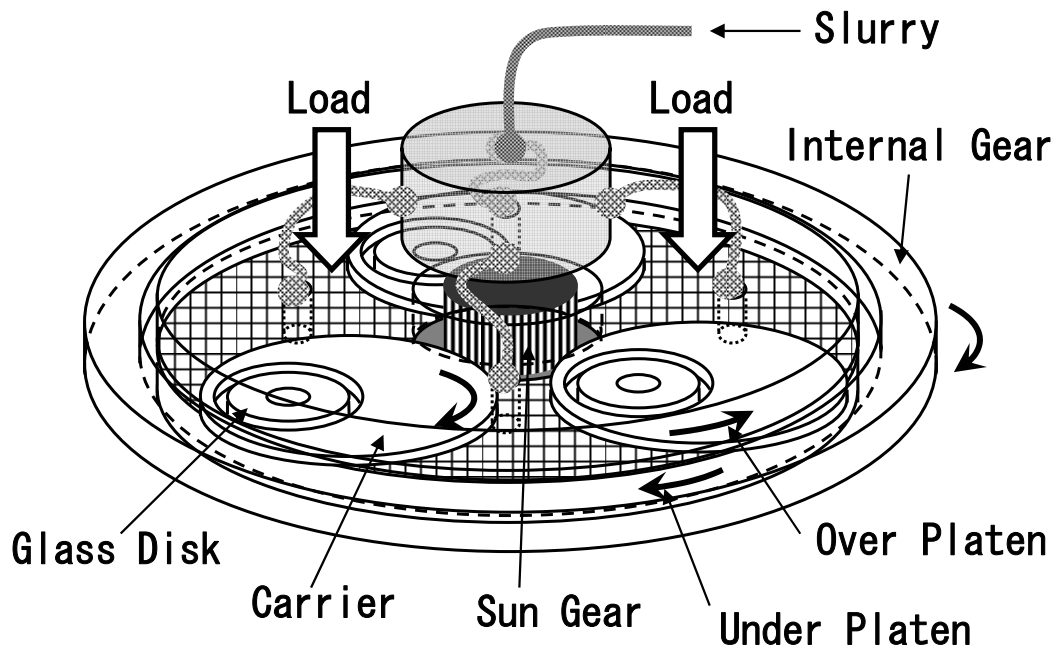


Fig.2.10 A schematic of the polishing experimental setup (Double Side Polishing)

2. 4. 2 両面研磨試験の結果と考察

図 2.11 に研磨量の比較を示す。ISM 研磨スラリーは純水スラリーと同様に研磨量が安定して増加しており、さらに純水スラリーより増加量が多い。これは隙間材である針状結晶が長時間安定して、壊れる事なく作用している証拠と考えられる。この試験の間の研磨パッドの摩耗は上下両面共に、マイクロメータ（最小単位 1 μm ）による測定では 8 箇所 の 平均値で 1 μm 以下であった。

図 2.12 に図 2.11 における 7200s 研磨加工後の研磨レート、表面粗さ、微小うねり、端面ダレ、ガラスディスク表面付着物量の比較を示す。

研磨レートについては純水スラリーに対し ISM 研磨スラリーは 5 割ほど高い。これは ISM 研磨スラリーの方が隙間材により作用砥粒数が多くなる為（図 2.8 参照）と考えられる。

微小うねりに付いては純水スラリーに対し ISM 研磨スラリーの方が 4 割ほど小さくなっている。これは脂肪酸塩の分散剤としての効果と隙間材による砥粒の機械的拘束効果により砥粒の局在化が防止できている為であると考えられる。

表面粗さに付いては、純水スラリーに対し ISM 研磨スラリーの方が 1 割ほど細かくなっている。これも微小うねりの場合と同じで砥粒の機械的拘束効果により砥粒の局在化が防止できている為であると考えられる。表面粗さであまり差が出なかったのは、表面粗さは研磨パッドの表面状態（うねりや凹凸等）の影響を受け易く、今回の研磨試験条件では性能差がはっきりするほど研磨パッドの表面粗さが細かくなかったものと考えられる。

端面ダレに付いては純水スラリーに対し ISM 研磨スラリーの方が 3 割ほど小さくなっているが、これは純水スラリーでは砥粒が動き易く、図 2.8 の左側の様にガラスディスクの端部に砥粒が集り易い為に端面ダレが大きくなるのに対し、ISM 研磨スラリーでは図 2.8 の右側の様に砥粒の動きが隙間材により拘束されガラスディスクの端部に砥粒が集り難い為と考えられる。

ガラスディスク表面付着物量については、その殆どがセリアの付着であるが、純水スラリーに対し ISM 研磨スラリーは 5 分の 1 以下となり、圧倒的に少ない。セリアはガラスに付着し、ガラス成分をもぎ取る事によって研磨が進むと考えられる。純水スラリ

ーを使用した従来法では、ガラス成分をもぎ取らずに付着したままになったものがガラスディスク表面の付着物となるため、セリアによる研磨後はある程度の付着物の存在は避けられない。ISM研磨スラリーは図 2.13 のように結晶化しなかった脂肪酸塩が界面活性剤となってガラスディスク表面（シリカ活性層）とセリア粒子（砥粒）をソフトに取り囲み、ガラスディスク表面へのセリアの付着を防ぐ。セリア粒子（砥粒）がガラスディスク表面（シリカ活性層）に押し付けられた時だけ脂肪酸塩が押しつけられ、セリア粒子（砥粒）がガラスディスク表面（シリカ活性層）に吸着し研磨作用を起こすと考えられる。

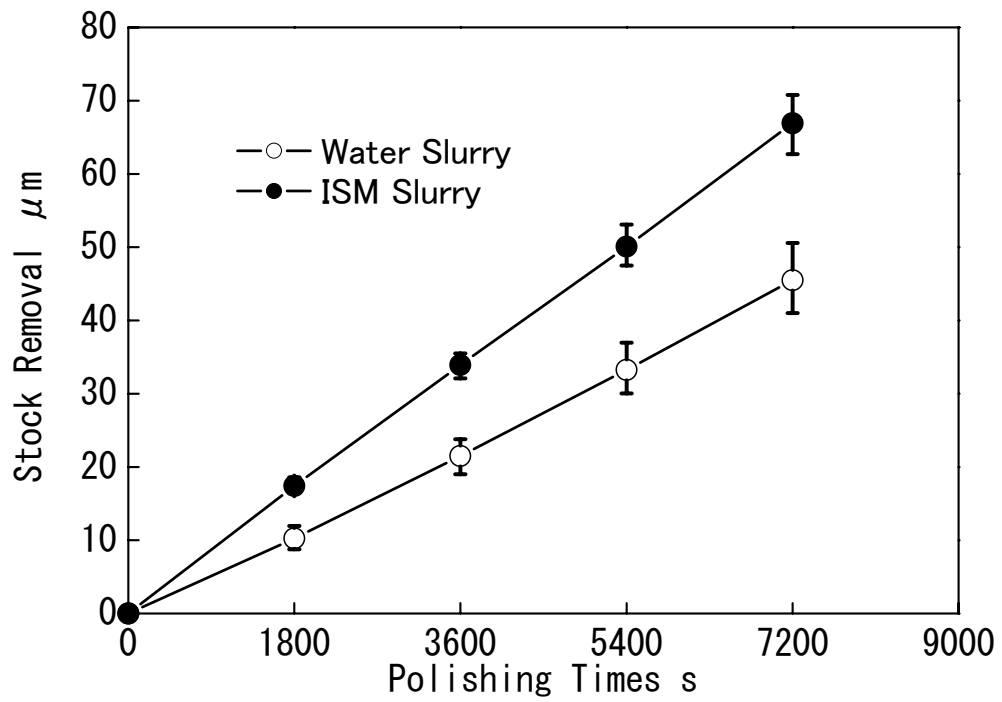


Fig.2.11 Comparison of stock removal (Double Side Polishing)

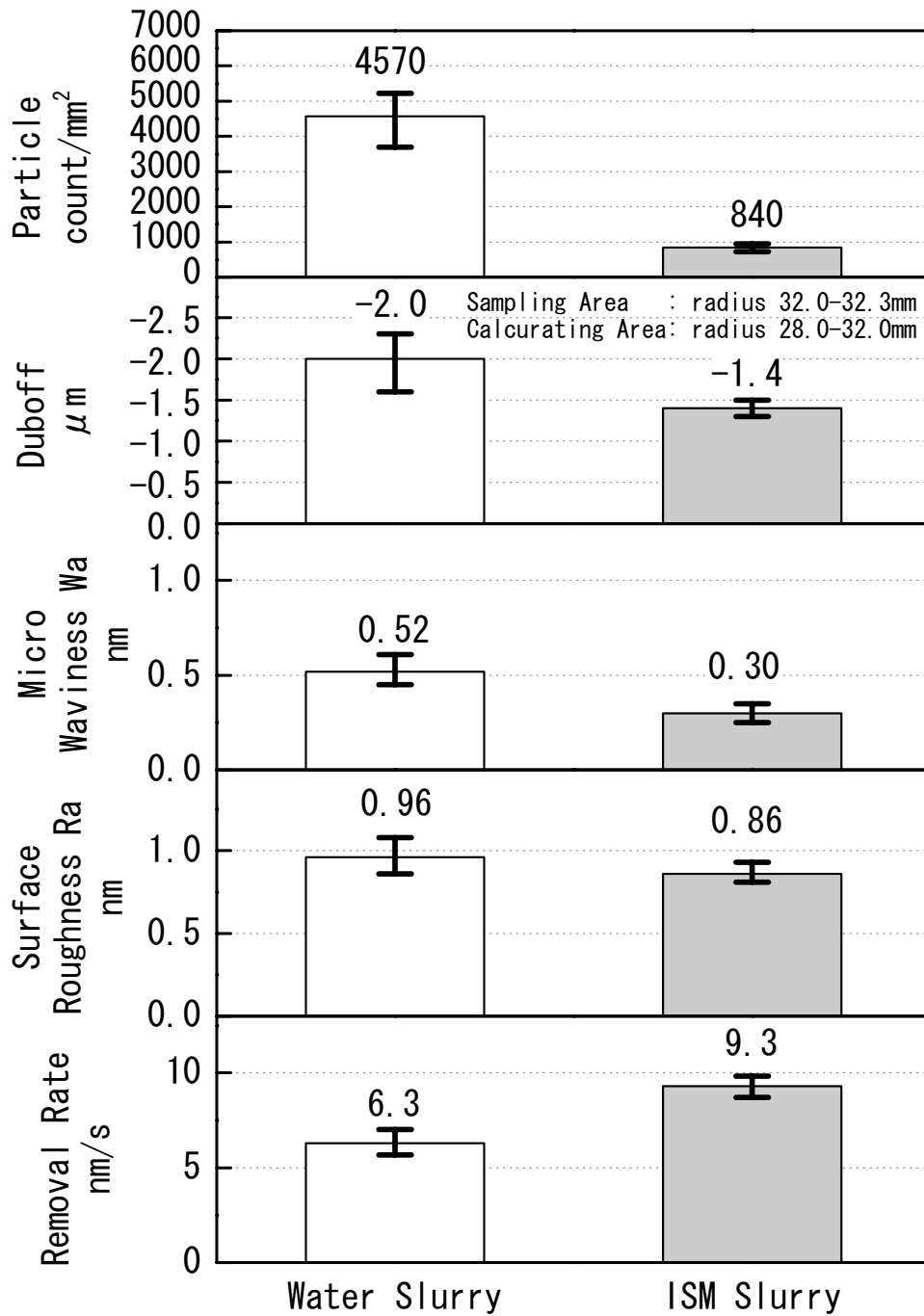


Fig.2.12 Comparison of Polishing Performance (Double Side Polishing)

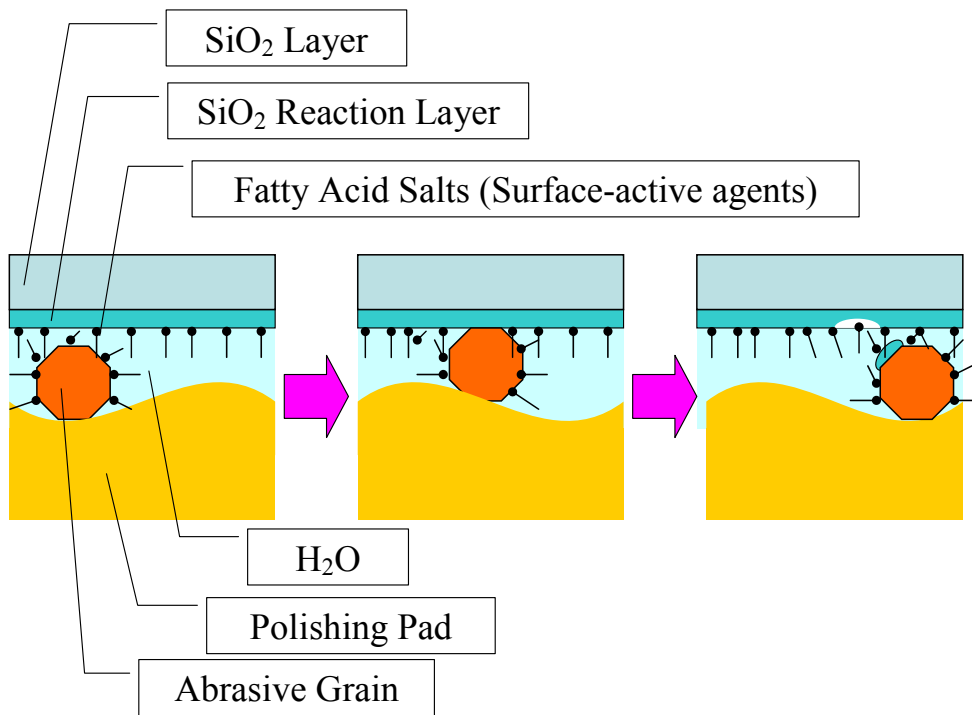


Fig.2.13 Adsorption of fatty acid salts on surface

2. 5 結言

本章においては，セリアスラリーによるガラスディスクの研磨において，脂肪酸塩（特にステアリン酸カリウムが有効）をセリアスラリーに加える事により研磨性能が向上する事を確認した．このメカニズムとして，スラリー中の脂肪酸塩の結晶（液晶）状態が影響を及ぼしている事が明らかになった．これを基にして，針状もしくは繊維状の脂肪酸塩の結晶を隙間材として添加したISM 研磨スラリーを提案し，研磨性能の調査を行ったところ，特に研磨レートの向上，微小うねりの低減，ガラスディスク表面の付着物量の低減に効果がある事が判明した．

ISM 研磨スラリーはガラスディスクの研磨加工の高能率化（低コスト化），高品位化に大いに寄与すると期待できる．また添加物が脂肪酸塩である為，微生物による分解が可能で廃棄物処理の点でも有効である．


参考文献

- 1) 山中康夫, 大井力, 佐藤誠: 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 東京, 1998-5 P323(1098).
- 2) Y. Yamanaka, M. Hayama, T. Oi, Y. Sakai and M. Sato: Development of a New Grinding Fluid for the CBN Grinding Wheels - Part II, *Lubr. Eng.*, **53**, 2 (1997) 20-26.
- 3) 田頭孝介, 池田慎一, 米川賢: 希薄なオレイン酸を塗布した純鉄の切りくず発生機構, 精密工学会誌, **66**, 12(2000) 1917.
- 4) 池田慎一, 田頭孝介: 炭素数の異なるカルボン酸塗布によるアルミニウムの切削抵抗の減少, 精密工学会誌, **67**, 7(2001) 115.
- 5) 稲葉恵一, 平野二郎: 新版脂肪酸化学, 幸書房, 121.
- 6) 佐藤進: 液晶の世界, 産業図書, 40.
- 7) L. M. Cook: Chemical processes in polishing, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, (1990) 152-171.
- 8) 北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原一郎: 界面活性剤 物性・応用・化学生態学, 講談社, 367-358.
- 9) 盧毅申, 谷康弘, 河田研治: 研磨パッドを用いない鏡面研磨法の提案 (複合粒子研磨法の開発), 日本機械学会論文集 (C編), **68**, 10(2002) 3102.

第3章 キレート剤入りスラリーによるアルミディスクのテクスチャリング

3.1 緒言

ハードディスクドライブの磁気記録部は高速回転している磁気ディスク基板と、その高速回転により生じた空気層流により僅かに浮上している磁気ヘッドとで構成されている。この磁気ディスク基板の素材としてアルミニウムに Ni-P メッキを施したアルミディスク基板と、化学強化ガラスもしくは結晶化ガラスから成るガラスディスク基板が主に用いられている。特にアルミディスク基板はサーバーやデスクトップパソコンなどを中心に3.3インチ以上の磁気ディスク基板として使われている。

このアルミディスク基板は空気層流を生じさせ、磁性体を同心円状に並べる為に、その表面を鏡面に研磨し、微小な凹凸を付けるテクスチャリング加工が施される。このテクスチャリング加工法としてはレーザーゾーンテクスチャリングやフォトリソグラフィを用いたもの¹⁾・²⁾などがあるが、比較的量産に向く方法としては、 3.1 に示すテープテクスチャリングがある³⁾。

このテクスチャリング加工工程は、記録密度競争（現在は 60～80Gbps [Gbit/inch²] 程度の記録密度）と低価格化が激しいハードディスク⁴⁾・⁵⁾において、高密度化を実現するキーポイントの一つである。磁気ディスクのテクスチャリング加工面の表面粗さを細かくすることにより空気層流を薄くし、磁気ヘッドを接近させて記録密度を上げることが可能となる。また加工能率を向上させることによりコスト削減が可能となる。

本章ではテープテクスチャリング加工におけるテクスチャリング加工液中の潤滑剤の種類選定、砥粒濃度の最適化、キレート剤の添加、砥粒の改質により、加工能率を向上させつつ表面粗さを細かくする試みを行なった。

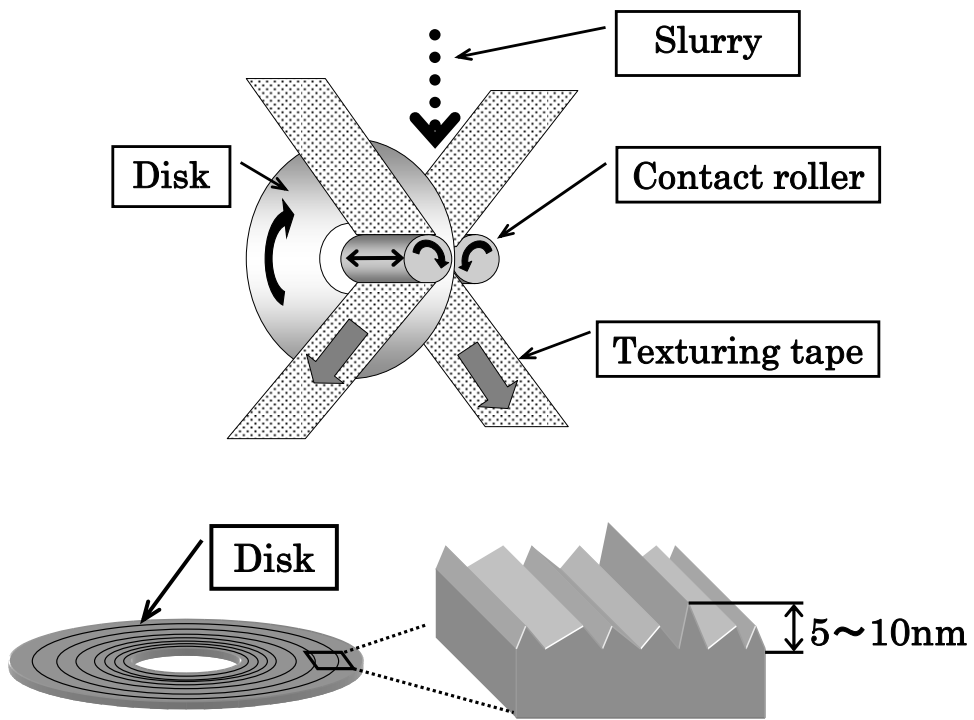


Fig.3.1 The method of a Tape Texturing

3. 2 試験方法

3. 2. 1 テープテクスチャリング加工試験

一般にテープテクスチャリング加工は図 3.1 に示すようにスラリーをかけながらテープを揺動させアルミディスク基板に押しあててアルミディスク基板を回転させテープを少しずつ送るというメカニズムで行われる。本研究においては試験を簡易化するため図 3.2 に示すような試験装置を用いた。加工中はテープを送らず、アルミディスク基板を交換する毎にテープを 10mm ずつ送り、揺動無しで加工を行った。表 3.1 に加工条件を示す。各試験は 3 回ずつ行い、加工レートについてはテープテクスチャリング加工前後のアルミディスク基板の重量差を計り、比重から厚みに換算し加工時間で割りことにより導き出し、その平均値をもちいた。また、表面粗さについては AFM (Nanopics2100) を用い、各ディスクにつき 4 箇所ずつ測定し、その平均値を用いた。

3. 2. 2 エッチング試験

エッチング試験はエッチング液を恒温水槽中で 23℃ に安定させ、300cm³ のエッチング液に Ni-P めっきが施されたアルミディスク基板 (3.5inch P-sub) を所定の時間浸す事により行った。また、エッチング能率はその前後の重量を測定し、その重量差を厚みに換算しエッチング時間で割ることにより導き出した。

3. 2. 3 テクスチャリング加工液の性状測定

表面張力の測定は滴下法を用い、水を $71 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 、エタノールを $23 \times 10^{-3} \text{N/m}$ として傾斜補正し、10 回測定した値の平均値を用いた。また、浸透性の測定はポリエステル不織布を基布としたウレタン樹脂系の人工スウェードに、各液を 30mg 滴下し、浸透するまで (目視判定) の時間を 5 回計測し、その平均値を用いた。

3. 2. 4 ダイヤモンド砥粒の改質

ダイヤモンド砥粒の改質法として、ポットミル (内径 80mm) 内に直径 0.5mm のジルコニア玉石を 2500g と、ダイヤモンドスラリー

ー(平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ の多結晶ダイヤを $0.045\text{mass}\%$)を 500g 入れ,
 300rpm で所定の時間(20 時間と 40 時間)回転し, 目開き 0.2mm
のポリエチレン網を通し, スラリーのみ回収した.

Table 3.1 Tape Texturing Conditions

Texturing tape	Chiyoda 2501-NF
Disk	3.5inch P-sub
Disk revolutions	7.5s^{-1}
Texturing time	20s
Texturing load	18.2N
Slurry flow	$0.17\text{cm}^3/\text{s}\times 2\text{side}$

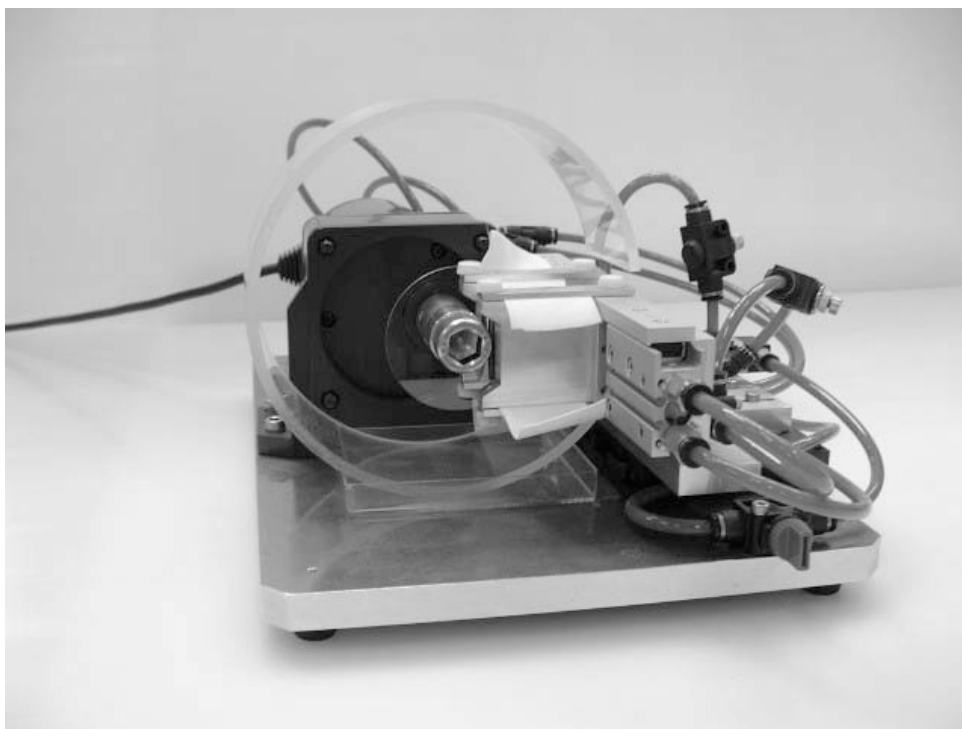
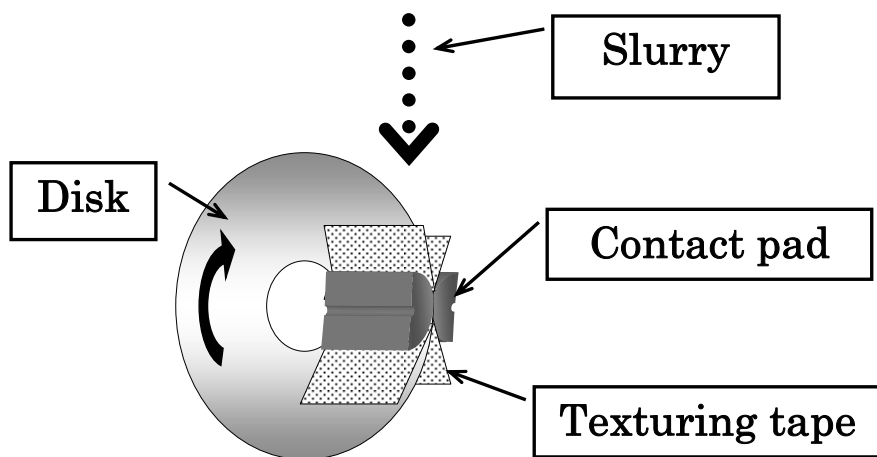


Fig.3.2 A schematic of the experimental setup

3.3 結果と考察

3.3.1 潤滑剤の効果

はじめに、テクスチャリングスラリーにおける潤滑剤の効果を探るために砥粒として平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ の多結晶ダイヤモンドを $0.1\text{mass}\%$ 、アルカリ剤としてトリエタノールアミン $0.33\text{mass}\%$ 、潤滑剤として脂肪酸を $0.17\text{mass}\%$ 、残りを水とするスラリーを 5 種類の脂肪酸について作製した。脂肪酸としてはカプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸を用い、対照として脂肪酸を未混入のスラリーを用いた。

図 3.3 に示すように、ラウリン酸の加工能率は他の脂肪酸に対し約 2 倍となり、大変良好であることが判明した。これは表 3.2 に示すようにラウリン酸の表面張力が低く、また、浸透性が非常に良好であるため、テクスチャリング加工液がテープに行きわたり易くなったためと考えられる。表面張力がラウリン酸に次いで低いオレイン酸が他の脂肪酸と同レベルの加工能率に止まっているのは、浸透性がラウリン酸の 10 倍以上悪いいため、ラウリン酸ほどテクスチャリング加工液がテープに行きわたらなかつたためと考えられる。このことから加工能率を向上させるには、潤滑剤は低い表面張力と良好な浸透性を兼ね備える必要がある。

3.3.2 砥粒濃度の最適化

砥粒濃度と加工性能との関係を調べるために、砥粒として平均粒径 $0.12\mu\text{m}$ の多結晶ダイヤモンドを用い、アルカリ剤としてトリエタノールアミン $0.33\text{mass}\%$ 、潤滑剤として最も良好であったラウリン酸を $0.17\text{mass}\%$ 、残りを水とするスラリーを作り、テクスチャリング加工試験を行った。このときアルミディスクは表面粗さの変化が判りやすいように Ra が 0.62nm のものを使用した。その加工性能の結果を図 3.4 に示す。

$0.03\text{mass}\%$ から $0.04\text{mass}\%$ に加工性能の変極点が存在し、この変極点以上の濃度では加工性能がほぼ一定になる。ダイヤモンド砥粒はかなり高価であるため、コストと安定性をあわせて考えると変極点より若干濃度の高い $0.045\text{mass}\%$ あたりが最適と考えられる。

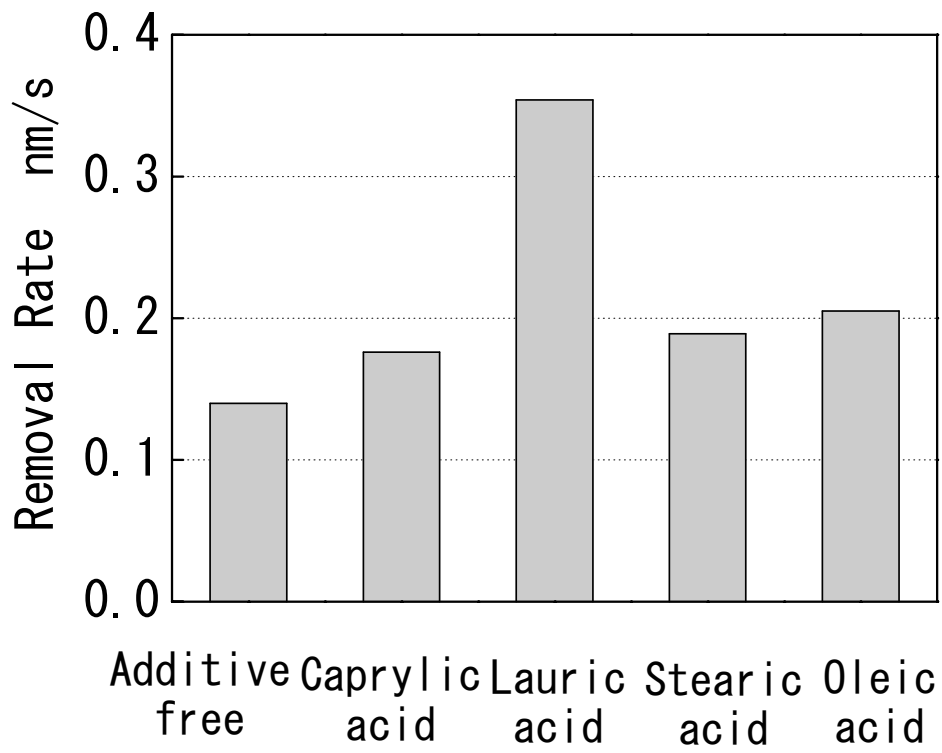


Fig.3.3 Comparison of Removal rate (Fatty acid)

Table 3.2 Properties of Slurry

Fatty acid	Surface tension $\times 10^{-3}\text{N/m}$	Permeability s
Free	71	34.0
Caprylic acid	59	24.0
Lauric acid	23	0.3
Stearic acid	56	5.1
Oleic acid	26	4.0

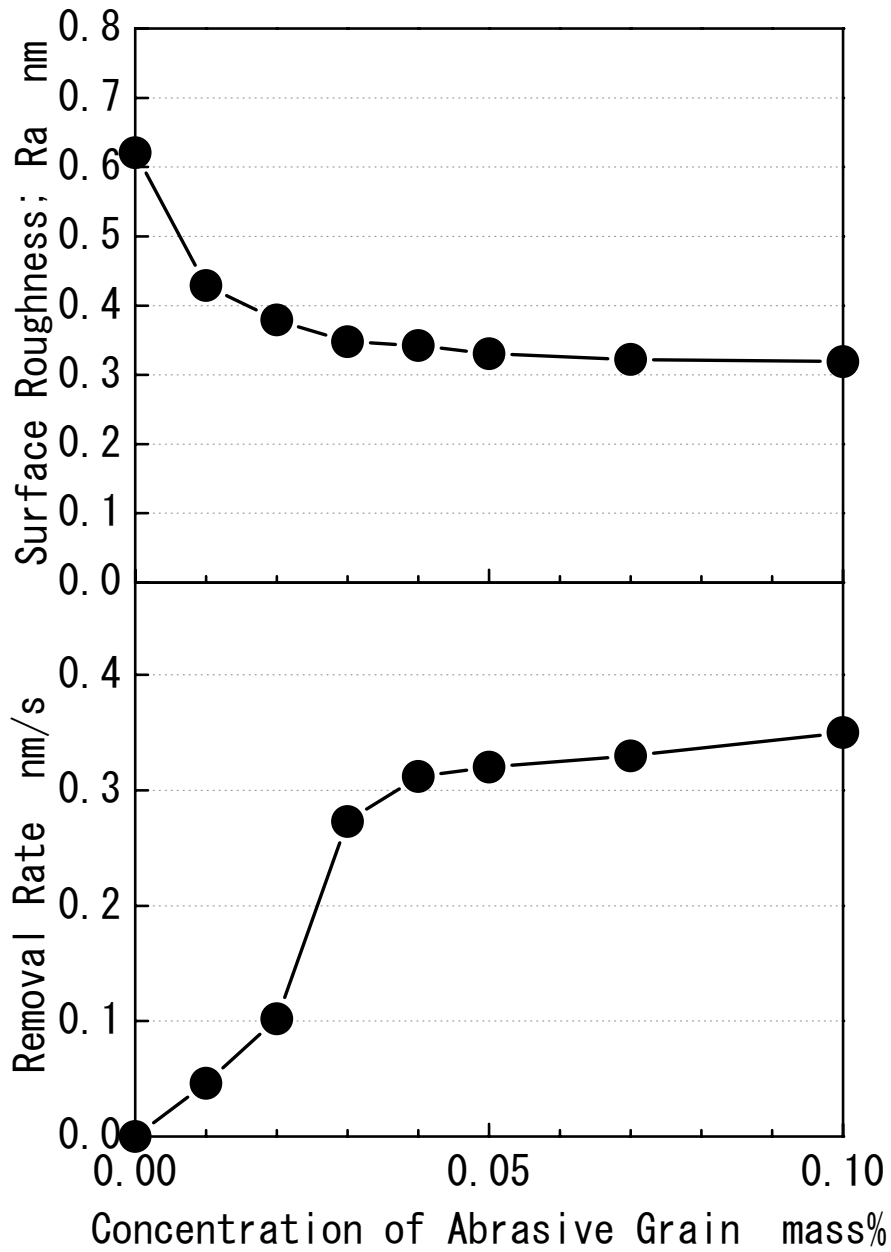


Fig.3.4 Correlation with a texturing performance and Concentration of Abrasive Grain

3. 3. 3 キレート剤の効果

pHとエッチング性

一般に、テープテクスチャリング加工中に付着したテクスチャリング加工液の影響で、加工終了後からアルミディスク基板の洗浄を行うまでの間に、アルミディスク基板のエッチングが進行する。これによりアルミディスク基板表面にムラが発生し表面品位が悪くなる可能性がある。

キレート剤のエッチング性を見るため代表的キレート剤であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用いてエッチング能率の pH 依存性を調査した。EDTA 0.01mass%の水溶液を塩酸とアンモニア水で pH 調整したもの 5 種類を用意し、それをエッチング液とし、60 分間アルミディスク基板をエッチングした。その結果を図 3.5 に示す。

EDTA を用いたエッチング液は pH 全域にわたってエッチング能率は低い値である。特に pH=7 以上で低い値で安定するため、テクスチャリング加工液は pH=7 以上であれば、良好な表面品位を保つことが出来る。

キレート剤の種類とテクスチャリング性能

表 3.3 に示すように 5 種類のキレート剤入りテクスチャリング加工液とキレート剤の入っていない対照のテクスチャリング加工液 6 点にてテクスチャリング加工試験を行った。テクスチャリング加工液の構成としては、pH 依存性試験と同様の調合を用い、砥粒（平均粒径 0.12 μ m の多結晶ダイヤモンド）は 0.45mass%，ラウリン酸 0.17mass%，キレート剤は 0.3mass%，トリエタノールアミンはキレート剤を安定して溶かすため 1.33mass%とした。いずれのテクスチャリング加工液も pH が 7 以上になった。

まず、化学作用性を確認するため No.1 から No.6 を用いてエッチング試験を行った。各エッチング時間は 20 分とした。その結果を図 3.6 に示す。キレート剤はエッチングを促進するため No.2 から No.6 は対照の No.1 と比べるとエッチング能率が高いが、いずれも加工終了後のエッチング促進によるアルミディスク基板表面品位を劣化させるほどのレベルではない。

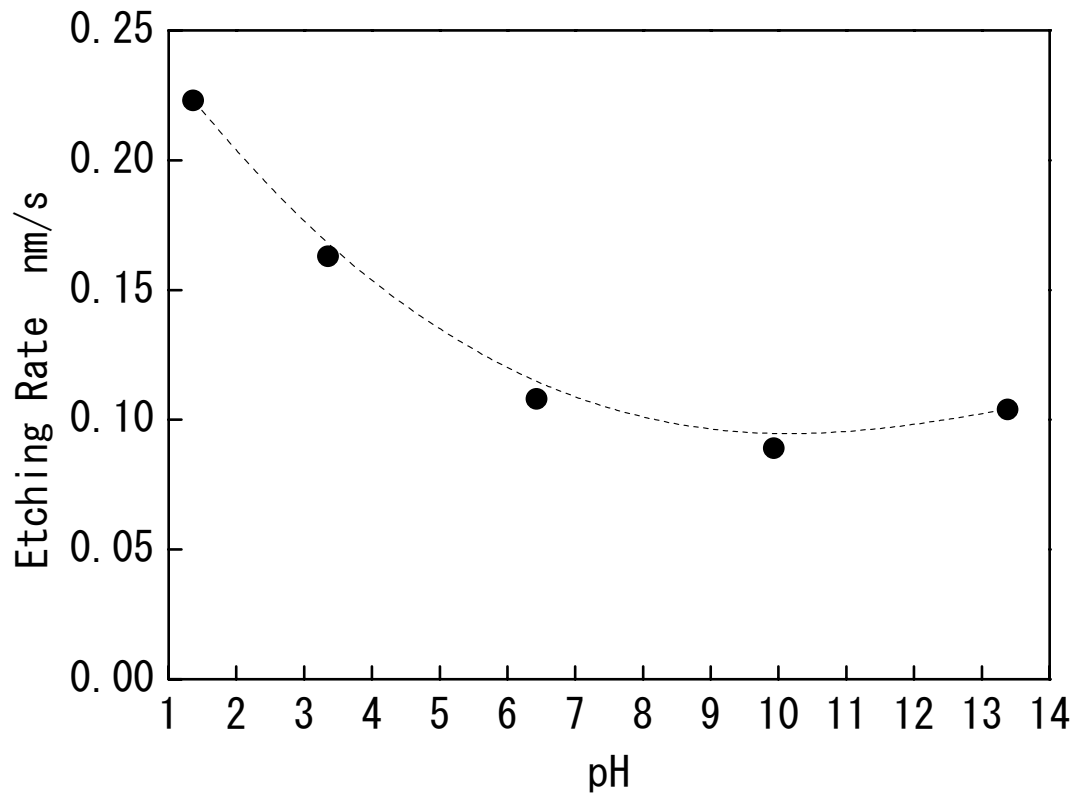


Fig.3.5 Correlation with Etching Rate and pH

Table3.3 Test slurry and their properties

Sample	Chelate agent	pH
No.1	None	8.1
No.2	EDTA(ethylendiamine tetra acetic acid)	8.0
No.3	CyHDTA(trans-cyclohexane-1,2-diamine tetra acetic acid)	8.1
No.4	DTPA(diethylenetriamine-N,N,N',N'',N'''-pentaacetic acid)	8.1
No.5	IDA(iminodiacetic acid)	8.1
No.6	En(ethylenediamine)	10.7

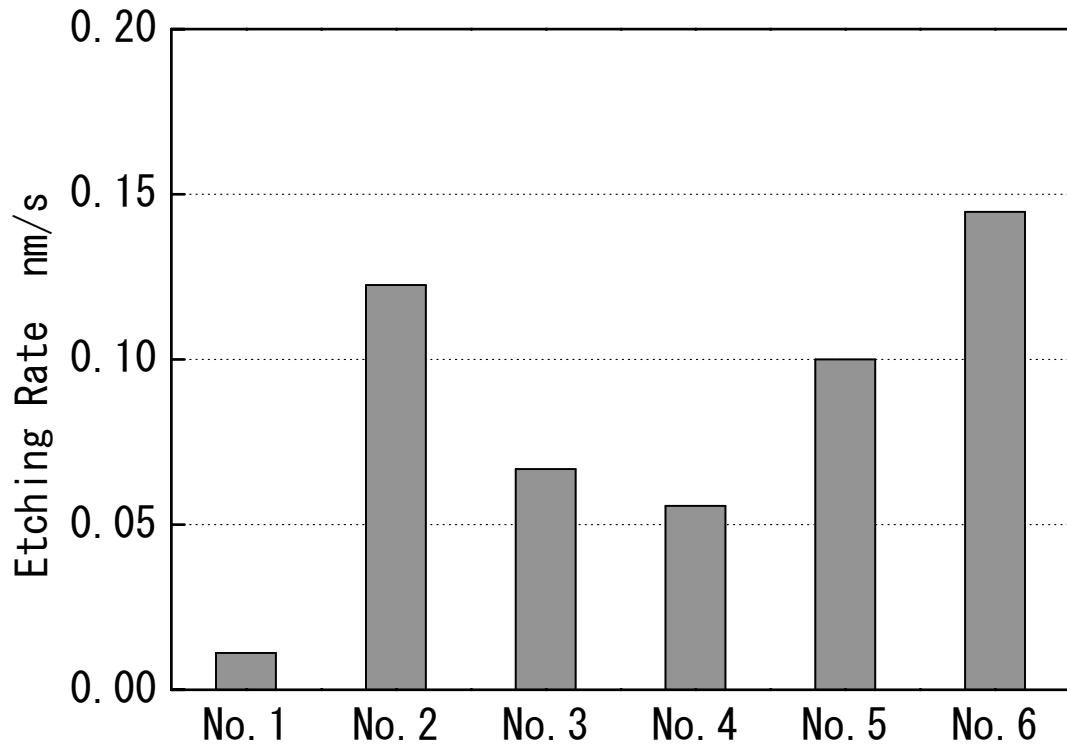


Fig.3.6 Comparison of etching rate (Chylate)

次に、エッチング試験と同じテクスチャリング加工液を用いてテクスチャリング試験を行った。その結果を図 3.7 に示す。

No.2 から No.5 の加工能率は高く、エッチング能率の結果とよく似たものとなり、これらの中では No.2 の EDTA が最も加工能率が高く 55% 向上し、表面粗さも最も細かい。

エッチング試験の結果からは No.6 のエッチング能率が最も高いため、その加工能率も高いと予想できるが、実際は No.1 より加工能率が低い。これは No.2 から No.5 がカルボン酸系キレート剤であるのに対し No.6 はアミン系のキレート剤であるため、pH が 10.7 とアルカリが強くなりすぎて、表 3.4 に示すように表面張力と浸透性のバランスが崩れてしまい、砥粒による機械的作用が弱まったことが原因と考えられる。

この様にエッチング能率と加工能率が必ずしも一致していないのは、図 3.8 に示すように Ni 層と Ni と EDTA が造ったキレート層を砥粒により機械的に削り取り、むき出しになった Ni 表面に EDTA が作用し、また Ni と EDTA が造ったキレート層が出来るといように、化学的作用と機械的作用が相乗的に働いているためと考えられる。

3. 3. 4 ダイヤモンド砥粒改質の効果

アルミディスクのテクスチャリング加工面について、現在の記録密度レベルを実現するためには、表面粗さ Ra が 0.3nm 以細である必要がある。しかし、カルボン酸系のキレート剤は加工能率向上に効果があることは判明したが、表面粗さが Ra で 0.3nm 以細になるものは No.2 から No.5 の中にはない。このため、ダイヤモンド砥粒がポットミルを用いて改質されることにより表面粗さ Ra が 0.3nm 以細を実現することを試みた。対照として No.1 の加工液と、最も加工能率が高かった No.2 の加工液に対してそれぞれ改質処理を 20 時間と 40 時間行った。改質後の粒度分布を図 3.9 に、メシアン径を表 3.5 に示す。

No.1 と No.2 は共に改質後の砥粒の粒子径が小さくなるが、20 時間後と 40 時間後の差があまりない。これは初めの 20 時間では比較的大きな形状変化が起こり、残りの 20 時間では砥粒のエッジ欠けのような小さな形状変化が起こっているものと考えられる。

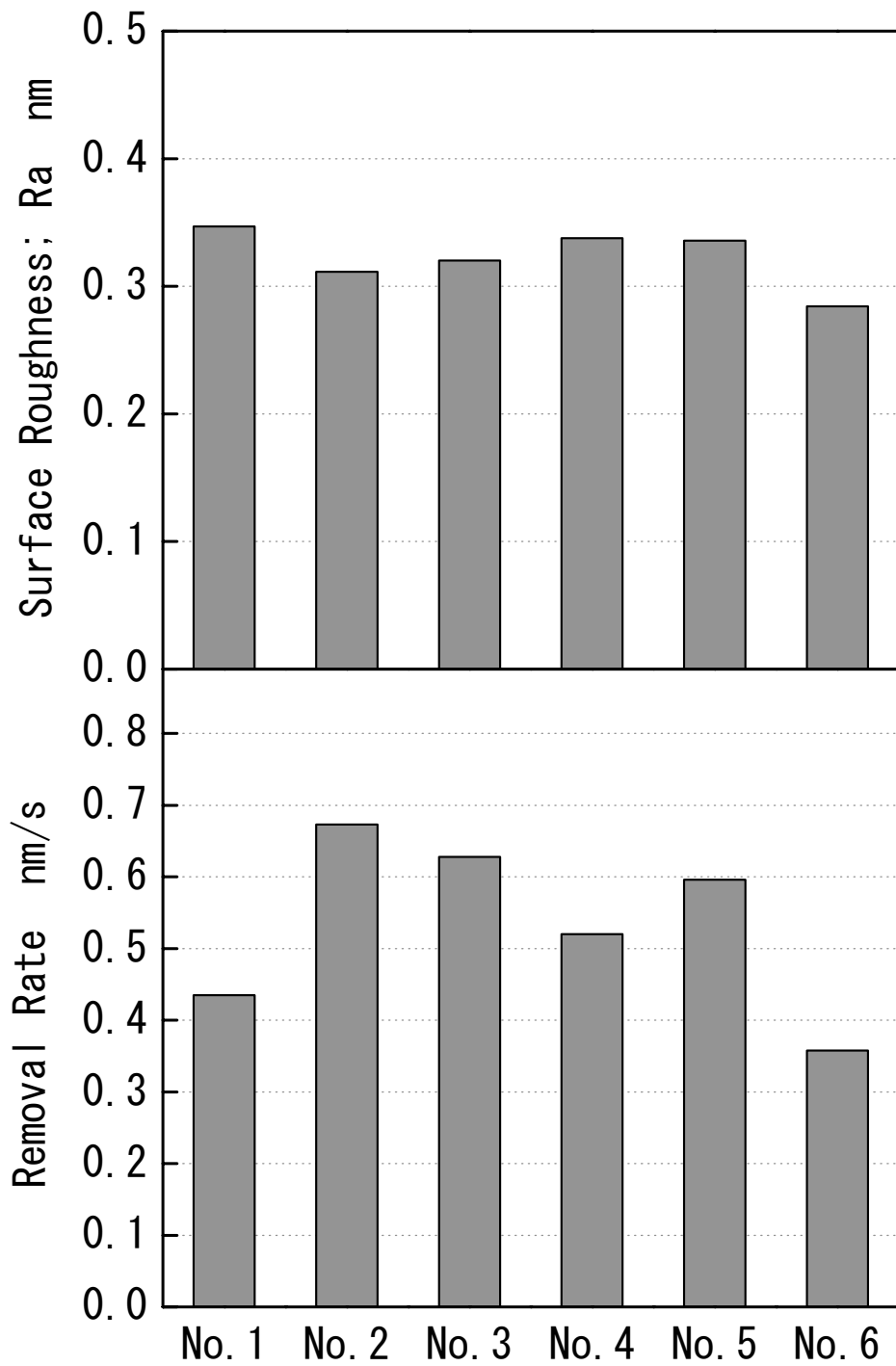


Fig.3.7 Comparison of a texturing performance (Chylate)

Table 3.4 Properties of Test slurry

Sample	Surface tension $\times 10^{-3} \text{N/m}$	Permeability s
No.1	23	0.3
No.2	24	0.3
No.3	24	0.3
No.4	25	0.4
No.5	24	0.3
No.6	24	0.6

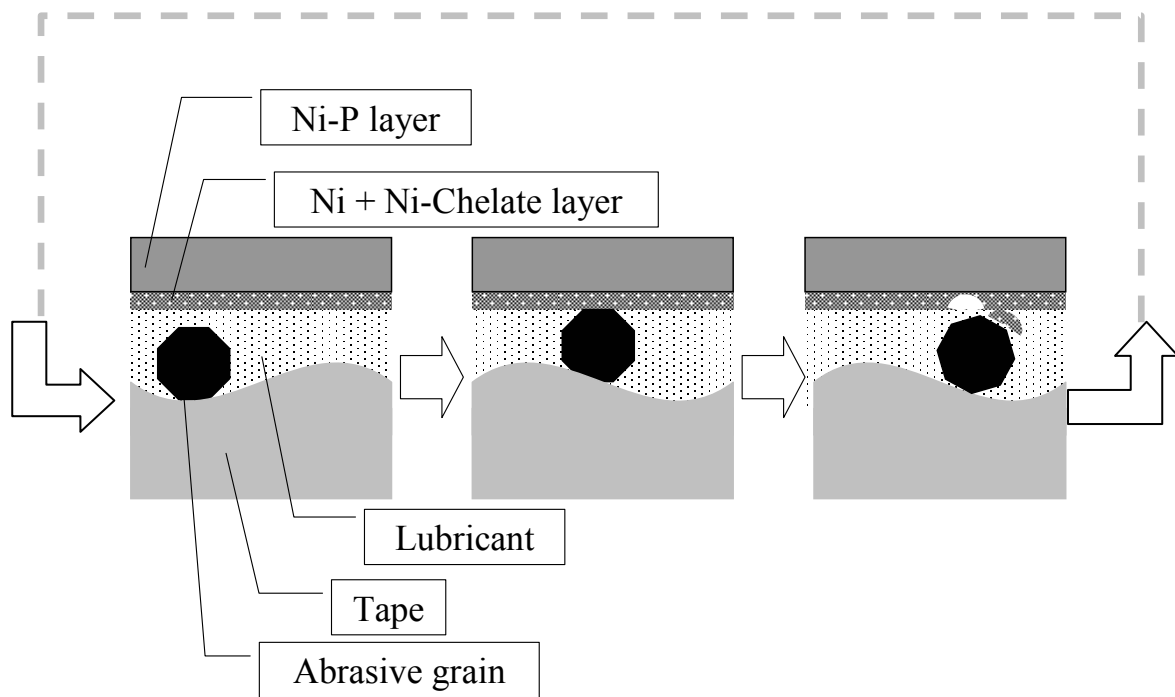


Fig.3.8 Texturing Mechanism

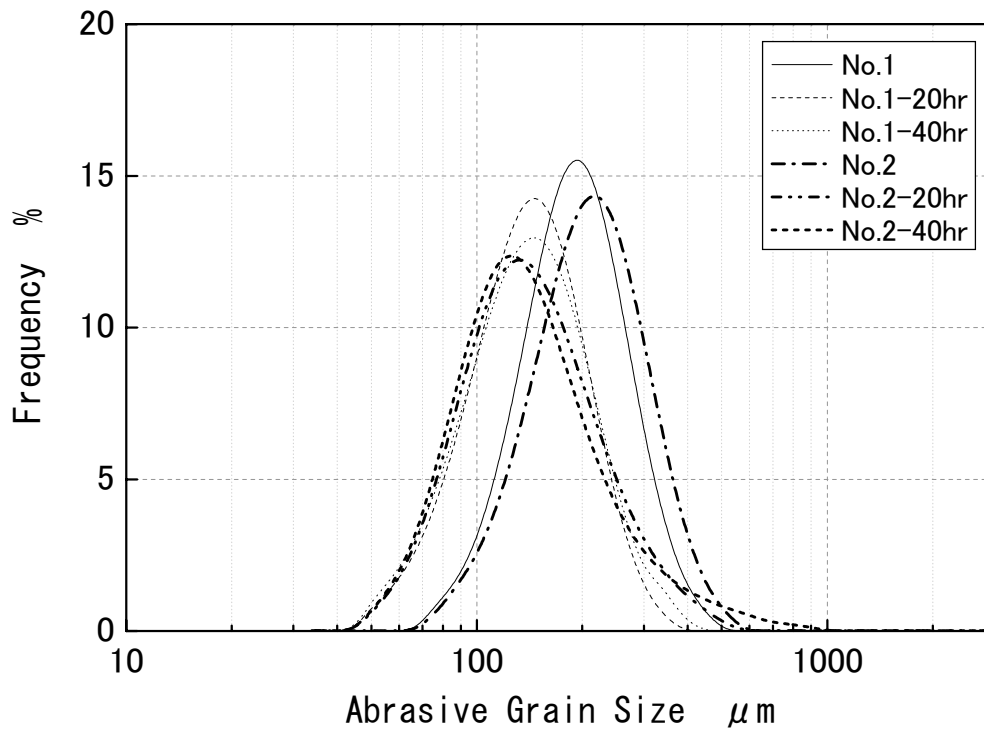


Fig.3.9 Comparison of Abrasive Grain Size

Table 3.5 Comparison of Abrasive Grain median Size

Reformed Time	No.1 nm	No.2 nm
0 hr	183	211
20 hr	130	129
40 hr	129	127

改質後のテクスチャリング加工液を用いてテープテクスチャリング加工試験を行った。その加工性能を図 3.10 に、加工表面の AFM 像の比較を図 3.11 に示す。

No.1 と No.2 のいずれも改質処理 20 時間で表面粗さ Ra が 0.3nm 以下を実現し、40 時間では共に表面粗さ Ra が約 0.22nm を実現している。改質処理に伴い加工能率も低下してしまうが、これはキレート剤入りテクスチャリング加工液を用いることにより補うことができる。No.1 に対して No.2 の方が加工能率は高く、表面粗さが細かい傾向は維持したまま推移している。

AFM 像では、No.1 より No.2 の加工表面の条痕の溝幅が狭く、本数も多くなっている。一般に、条痕密度が高いほうが良好なテクスチャリング加工であると言われていたため、No.2 の方がテクスチャリング加工液として良好と考えられる。

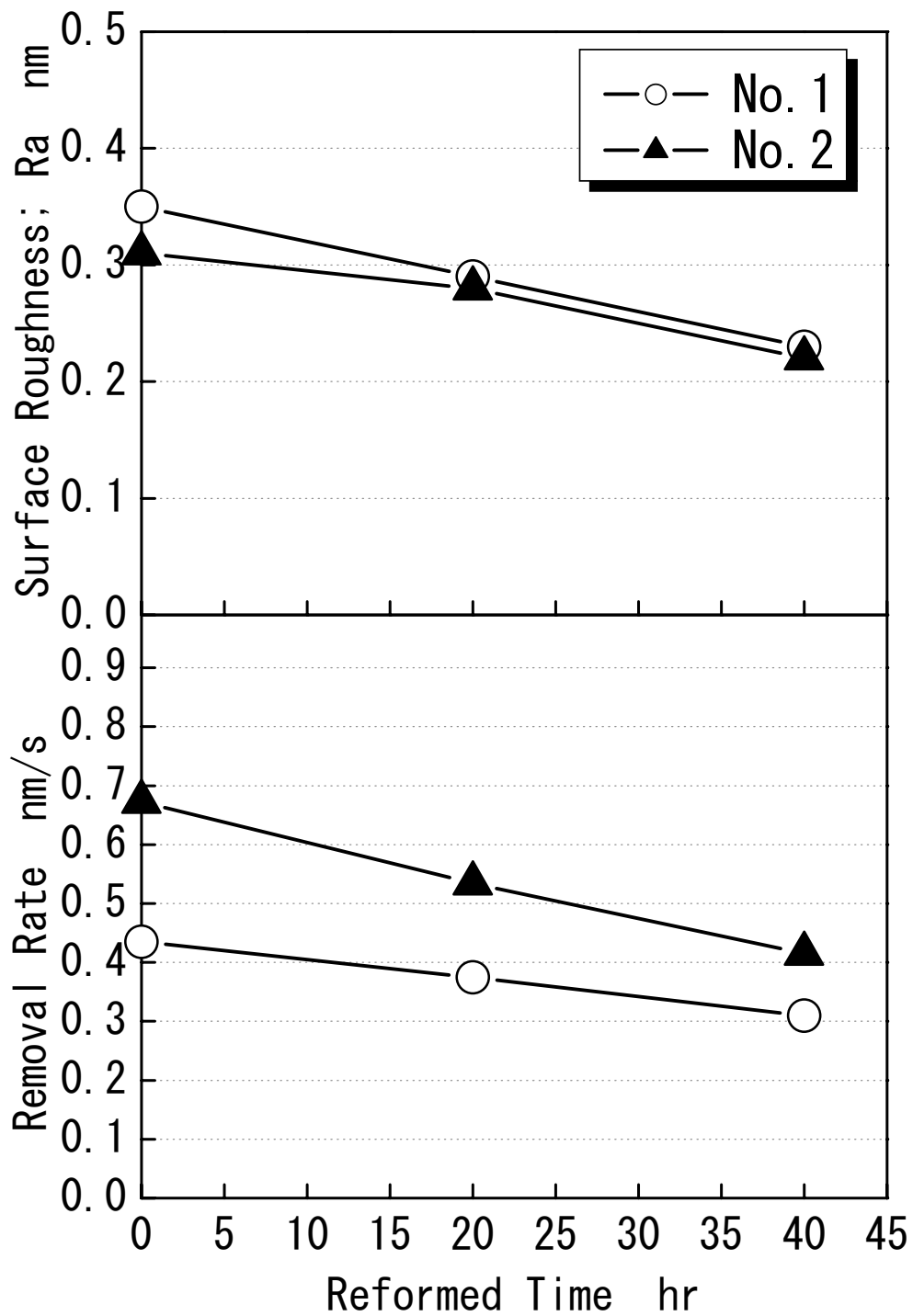


Fig.3.10 Comparison of a texturing performance

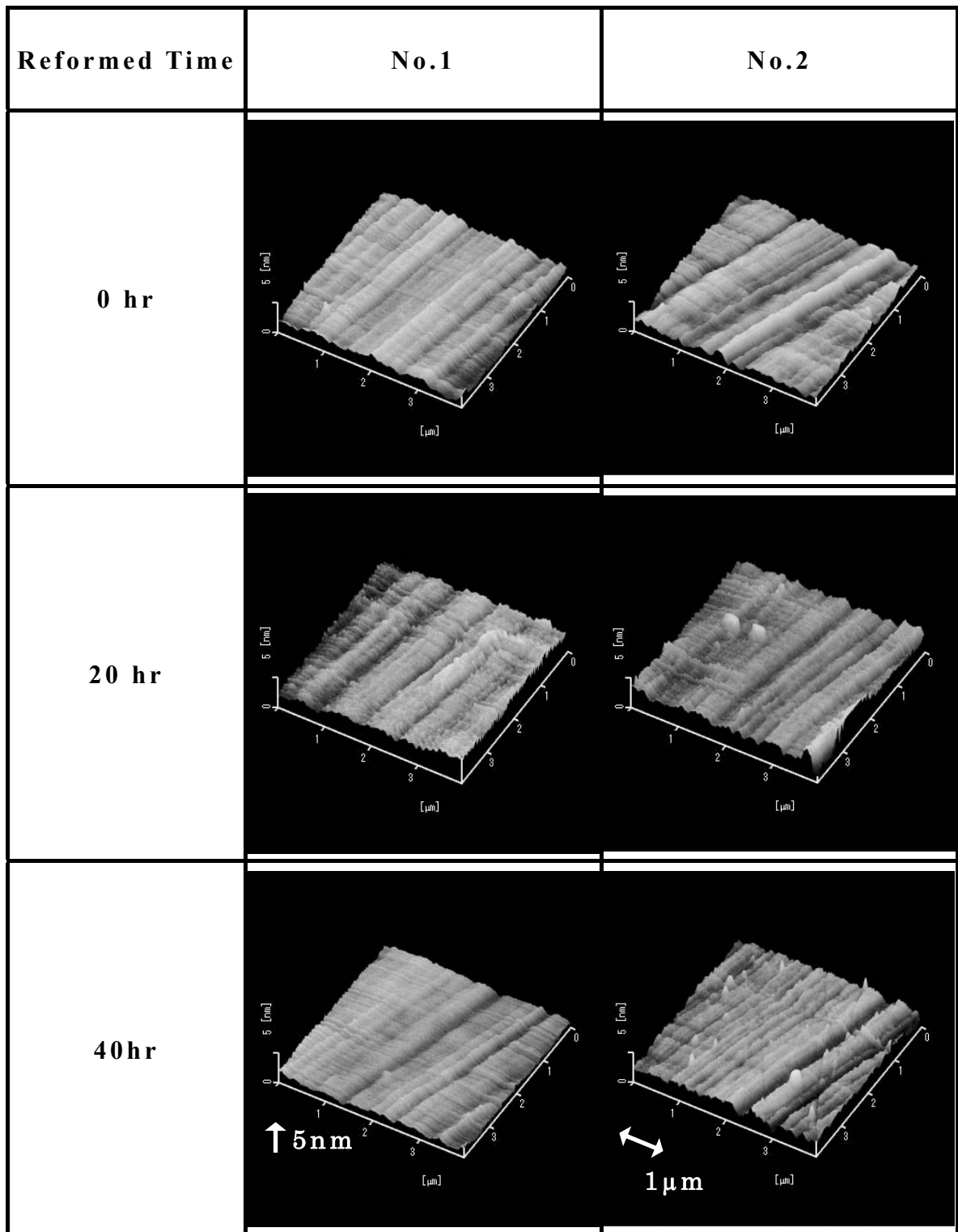


Fig.3.11 Comparison of texturing surfaces at Reformed

3.4 結言

テープテクスチャリング用の加工液について潤滑剤，添加剤，砥粒濃度，砥粒改質の検討を行った．

潤滑剤としては，ラウリン酸をアルカリ液に溶かしたものが，製造コストに大きくかかわる加工能率の向上に寄与することが判明した．

テクスチャリング加工液中の砥粒濃度の最適値を調査したところ，0.04重量%以上はほとんどテクスチャリング性能が変化しなくなり，安定性とコストの点から0.045重量%が最適であることが判明した．

テクスチャリング加工液にキレート剤を混入することにより，加工能率と表面品質を向上させ，特にEDTAの効果があることが判明した．

さらにポットミルによる改質により，表面粗さをより細かく出来ることが判明し，キレート剤の混入により，加工能率をあまり落とさずに表面品質を向上させることが可能であることも確認した．

今後，さらに多くの種類のキレート剤入り加工液でのテクスチャリング加工性能の評価を行い， $R_a=0.2\text{nm}$ 若しくはそれ以下のクラスの表面性状の実現を目指したい．

参考文献

- 1) 稲田彰浩，石原弘久，梶田正美：フोटリソテクスチャ磁気ディスクにおける摩擦力増加に関する一考察，日本機械学会論文集（C編），**65**，2(1999)，766.
- 2) 稲田彰浩，梶田正美：磁気ディスクテクスチャの疲労変形挙動，精密工学会誌，**66**，6(2000)，917.
- 3) 国際ディスクドライブ協会：最新ストレージ用語辞典，(2000)，日経BP社.
- 4) 堀内義章：ハードディスクドライブ(HDD)周辺部品および応用製品の動向と展望，IDEMA Japan News No.56，(2003)，1.
- 5) 黒木賢二：4 GB Microdrive の開発と応用，電子情報通信学会技術研究報告，MR，磁気記録，103，555(2004)，25.

第4章 新しい構造の砥粒（セラミックスナノ粒子）内包 研磨パッドによるシリコンウェーハの研磨

4.1 緒論

シリコンウェーハの研磨では、発砲ポリウレタンや、不織布などの研磨パッドに押し当て、外部から砥粒（シリカなどのセラミックスナノ粒子）の入った研磨液を供給しながら、遊離砥粒研磨が行われている。しかし、この方法では研磨で使用された研磨液は、（一定の処理が施され）廃棄される事になり、これが大量の廃棄物となっている。これを解決する手段として固定砥粒研磨の試みがなされているが、良好な表面粗さと高い研磨レートとを両立させる事が困難^{1) - 3)}であり、実用化されている方法はまだ存在しない。

第2章の結果から、良好な表面粗さと高い研磨レートとを両立させるためには、砥粒を遊離砥粒研磨に近い作用をさせながら砥粒を保持（拘束）する必要があると考えた。そこで、本章では、砥粒と樹脂母材とを強固に接着させず、砥粒を樹脂母材に内包し、ゆるく抱え、砥粒の動きが抑制され、かつ遊離砥粒が研磨パッド内から少しずつ発生する砥粒緩内包(LHA: Loose Held Abrasive)構造の研磨パッドであるLHA研磨パッドを考案し、その有効性について検討を行なった。

4.2 試験方法

4.2.1 研磨パッドの試作

LHA 研磨パッドは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)樹脂と平均粒径 250nm の球状シリカ砥粒を N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中で混合し鑄型に入れ、DMF 溶媒を蒸発させ、500×500×2mm のシート状に成形し、そこから必要な大きさに切り出すことにより作成した。その断面の様子を図 4.1 に示す。また、比較の為、エポキシ樹脂で球状シリカ砥粒を固定したエポキシ樹脂固定砥粒研磨パッド(EFA Pad :Epoxy Resin Fixed Abrasive Polishing Pad)も試作した。これは、球状シリカ砥粒とビスフェノール A 系エポキシ主剤とポリアミン系硬化剤とを混合し、60℃で 24 時間加熱硬化したものである。各研磨パッドの組成を表 4.1 に示す。

4.2.2 砥粒の遊離性の確認方法

表 4.2 の条件にて図 4.2 に示す方法で摩擦試験を行ない、摩擦試験前後の研磨パッドの表面を SEM 写真にて観察し、比較した。

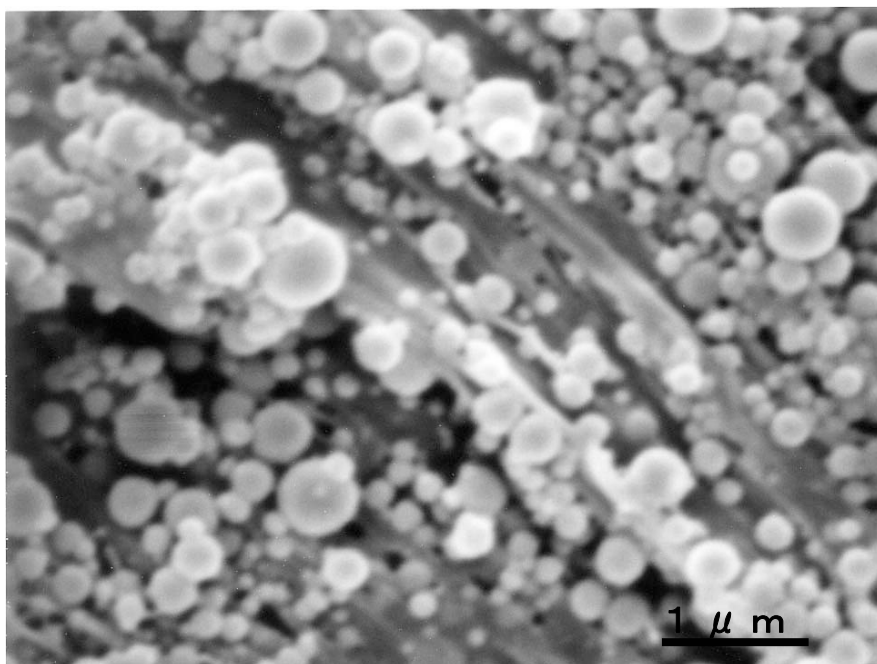
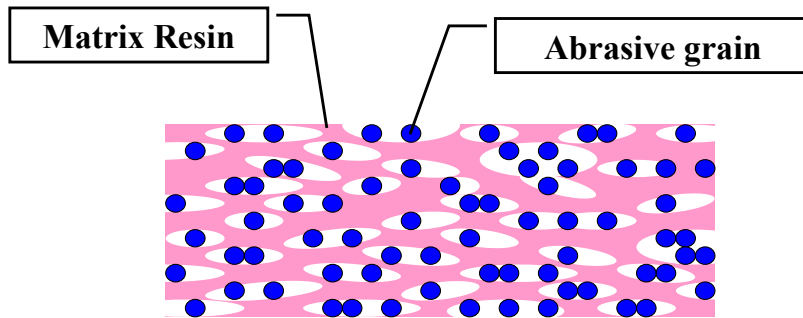


Fig.4.1 SEM micrograph and outline figure of polishing pad cross section

Table 4.1 Composition of the Polishing Pad

Sample Pad	Volume Composition vol%			Mass Composition mass%	
	Abrasive Grain	Matrix Resin	Pore	Abrasive Grain	Matrix Resin
LHA Pad	36.4	29.8	33.8	60.0	40.0
EFA Pad	37.1	56.4	6.5	52.7	47.3

Table 4.2 Rubbing Test Conditions

Polishing Pad Size	$\phi 10\text{mm}$
Rubbing Speed	$10\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
Work piece	(100) silicon wafer($\phi 100 \times t 0.5\text{mm}$)
Pressure	0.12kPa
Time	3s

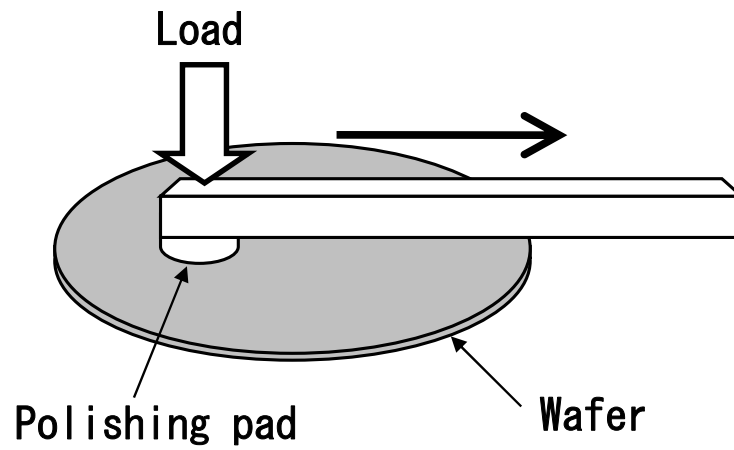


Fig.4.2 A schematic of the rubbing experimental setup

4. 2. 3 研磨試験方法

今回試作した研磨パッドの研磨性能を評価するために、**図 4.3** に示す装置を用いて研磨試験を行なった。また、研磨試験を行なう前には、**図 4.4** に示す方法で、研磨パッドの表面のコンディショニングを行ない、安定化を図った。

基礎評価試験（第1研磨試験）

基礎研磨性能を調査する目的で第1研磨試験として**表 4.3** に示す研磨条件、**表 4.4** に示すコンディショニング条件を用い、**表 4.5** に示す研磨パッドとスラリー、ルブリカントの組み合わせで研磨試験を行なった。この試験を行なう際に、プラテンの温度を 300K になるようにチラーを使いコントロールした。また、この研磨試験では、一般に流通している遊離砥粒研磨用研磨パッドであるロデール・ニッタ製 IC1000/SUBA400 を用い、化学機械的研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing)に用いられている研磨スラリーであるキャボット製 SS-25 を 50%に希釈したもの(No.1)と、シリコンウェーハ研磨専用のフジミインコーポレーテッド製 HP-20 を 5%に希釈したもの(No.2)を研磨性能の目安にした⁴⁾。さらに、遊離砥粒研磨との純粋な比較を行うために LHA 研磨パッドと EFA パッドに使用した砥粒を KOH 水溶液(No.3)とピペラジン水溶液(No.4)に分散させた研磨スラリーとの比較も行った。

Table 4.3 Polishing conditions (the first experiment)

Polishing Pad	0.5 s ⁻¹
Revolutions	(100) silicone wafer
Work piece	($\phi 100 \times t 0.5$ mm)
Work Piece Revolutions	0.5 s ⁻¹
Polishing Pressure	9.3 kPa
Fluid Flow	167 mm ³ s ⁻¹
Polishing Time	1800 s

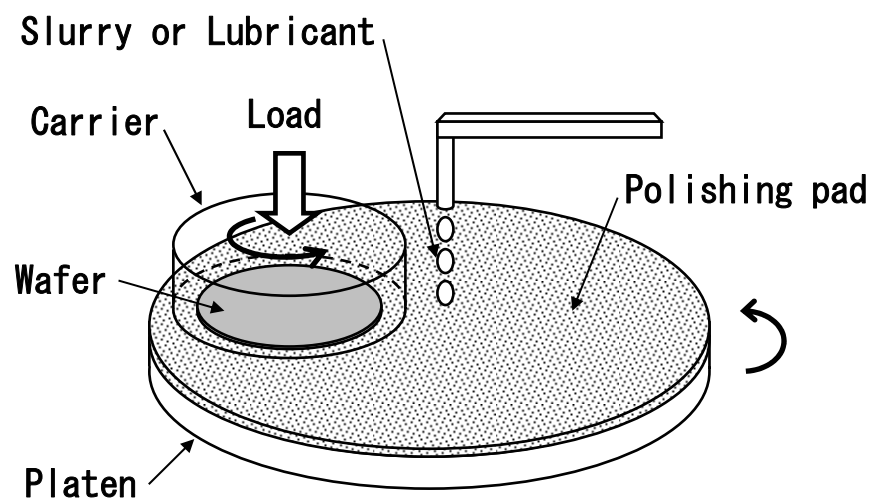


Fig. 4.3 A schematic of the polishing experimental setup

Table 4.4 Conditioning conditions (the first experiment)

Polishing Pad Revolutions	0.5 s^{-1}
Conditioner	Diamond tool $\phi 150\text{mm}$ (Noritake SD200PA6 ; $\phi 20\text{mm} \times 12$)
Conditioner Revolutions	0.5 s^{-1}
Conditioning Pressure	5.3 kPa
Fluid Flow	$254 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$
Conditioning Time	600 s

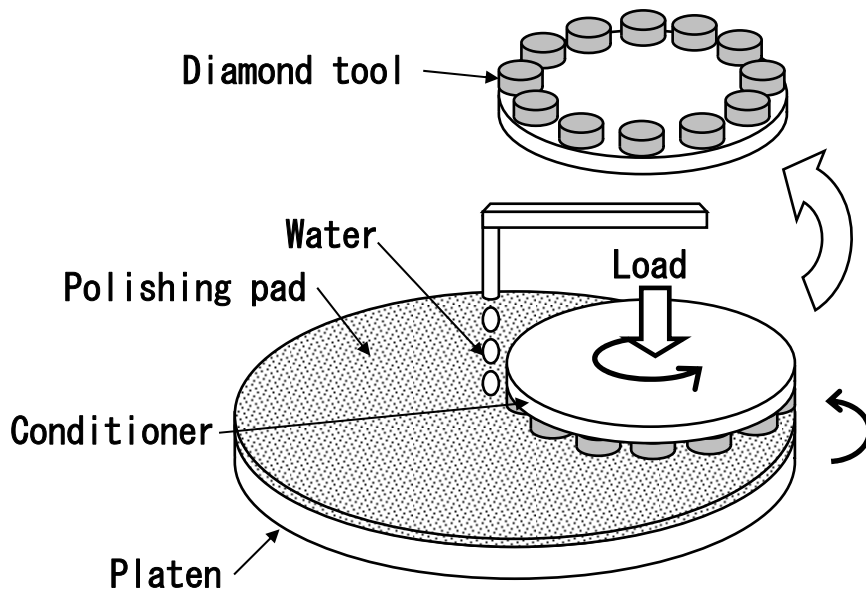


Fig.4.4 A schematic of the conditioning experimental setup

Table 4.5 Polishing Pad and Fluid (the first experiment)

Test Number	Polishing Pad	Polishing Fluid
1	RODEL IC1000/SUBA400	Cabot SS-25 (50%)
2	RODEL IC1000/SUBA400	Fujimi HP-20 (5%)
3	RODEL IC1000/SUAB400	KOH solution ($10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) +silica beads (250nm) 12.5mass%
4	RODEL IC1000/SUBA400	piperazine solution ($50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) +silica beads (250nm) 12.5mass%
5	EFA Pad	KOH solution ($10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
6	LHA Pad	KOH solution ($10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
7	LHA Pad	piperazine solution ($50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

研磨性能の評価方法としては、シリコンウェーハが厚み寸法で品質管理される場合が多いため、研磨厚みを使用した。研磨厚みはシリコンウェーハの研磨重量を量り、密度 $\rho=2.336\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ として変換して使用した。

$$V = \frac{m}{\rho \times A} \quad (4.1)$$

V = 研磨厚み

m = 研磨重量

ρ = シリコンウェーハ密度

A = シリコンウェーハ表面積

研磨レート η は研磨厚みを研磨時間で割ることにより導き出した。

$$\eta = \frac{V}{t} \quad (4.2)$$

η = 研磨レート

V = 研磨厚み

t = 研磨時間

また、表面性状の評価として表面粗さ R_a を用い、測定方法として光干渉顕微鏡 Zygo New View200 を用いた。研磨ワークとして用いたシリコンウェーハは単結晶で、(100)面が研磨面となるようにした。

温度依存性評価試験（第 2 研磨試験）

第 2 研磨試験として、より実際に近い状態で研磨を行うために、表 4.6 と表 4.7 に示すように全体のサイズを大きくし、研磨荷重も高かった。さらに、研磨性能と研磨パッド表面の温度依存性との関連も調査した。この調査を行ったのは、現業で使われている研磨装置はさらに大型であり、本研究の研磨試験より高温で研磨が行われている可能性がある⁵⁾ためである。温度の範囲としては常温から通常使用で考えられる限界である約 315K までとした。研磨性能は第 1 研磨試験と同様に(4.1)式と(4.2)式を用いて研磨レートを出し、光干渉顕微鏡 Zygo New View200 を用いて表面粗さ Ra を測定した。研磨パッドの表面温度の制御はプラチナの温度と研磨スラリーまたは研磨ルブリカントの温度を調節することにより行なった。さらに研磨パッド表面の温度測定には赤外線表面温度計を用いた。また、この研磨試験では表 4.8 に示すように、対照の研磨パッドとしてシリコンウェーハ研磨専用であるロダール・ニッタ製 SUBA400 を使い、研磨スラリーとしてキャボット製 SS-25 を 50% に希釈したものとピペラジンが入っていると推測できるフジミンコーポレーテッド製 HP-20 を 5% に希釈したものを使用した。また、コンディショニングと研磨の前後に LHA 研磨パッドの厚みを測定し、その差から摩耗量を算出した。

この第 2 研磨試験で使用した研磨パッドであるロダール・ニッタ製 SUBA400 と LHA 研磨パッドについて湿式で硬度の温度分布を測定した。硬度は ASTM D2240(ISO7619)に基づき D 型デュロメーターで測定し、各々一定の温度に保った水に 50×50mm の研磨パッドの試験片を 600s 間浸し、5 点測定後、その平均値を硬度の値とした。また、その時赤外線表面温度計にて研磨パッド表面の温度を測定した。

Table 4.6 Polishing Conditions (the second experiment)

Polishing Pad Size	$\phi 450\text{mm}$
Polishing Pad Revolutions	1s^{-1}
Work piece	(100) silicon wafer ($\phi 150 \times t 0.6\text{mm}$)
Work piece Revolutions	1s^{-1}
Polishing Pressure	34.5kPa
Fluid Flow	$1333\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Polishing Time	1800s

Table 4.7 Conditioning Conditions (the second experiment)

Polishing Pad Revolutions	1s^{-1}
Conditioner	Diamond tool $\phi 230\text{mm}$ (Noritake SD100PA6; $\phi 20\text{mm} \times 12$)
Conditioner Revolutions	1s^{-1}
Conditioning Pressure	4.1kPa
Fluid Flow	$254\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Conditioning Time	300s (SUBA400), 60s (LHA Pad)

Table 4.8 Polishing Pad and Fluid (the second experiment)

Test Number	Polishing Pad	Polishing Fluid
8	Rodel SUBA400	Cabot SS-25 (50%)
9	Rodel SUBA400	Fujimi HP-20 (5%)
10	LHA Pad	KOH solution ($10\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
11	LHA Pad	piperazine solution ($50\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

4.3 結果と考察

4.3.1 LHA Pad の砥粒の遊離性

図 4.2 の方法で摩擦試験を行ない，その前後の SEM 写真の比較を行うことにより，LHA 研磨パッドの遊離性の確認を行なった．その SEM 写真を図 4.5 に示す．(a)は LHA 研磨パッドの摩擦試験前で(a')は LHA 研磨パッドの摩擦試験後である．(b)は EFA パッドの摩擦試験前で(b')は EFA パッドの摩擦試験後である．(a')は(a)に比べ砥粒がなくなっている箇所がいくつか存在するが，(b')は(b)に対してほとんど差がない．これにより LHA 研磨パッドは固定砥粒研磨パッドである EFA パッドより砥粒の遊離性と移動性が良い事が判明し，当初の目的通りの構造になっている事が証明された．

4.3.2 基礎評価試験（第 1 研磨試験）

図 4.6 に研磨量の比較，図 4.7 に研磨レート，そして図 4.8 に研磨後の表面粗さを示す．図 4.6 からは 1800s 以内なら，何れもほぼ安定して研磨量が増えていくことが判る．ただし，試験 No.2 は 300s までの間研磨量の増え方がやや少ない．この理由として No.2 で使用したフジミインコーポレーテッド製 HP-20 は化学反応性が高い研磨スラリーであるため，安定するまでに時間がかかったためと考えられる．

図 4.7 の研磨レートと図 4.8 の表面粗さとをあわせて検討する．一般に，研磨レートが高い場合，表面粗さが粗くなる傾向がある．しかしながら No.1 と No.2 を比較すると No.2 の研磨レートが高いにもかかわらず，表面粗さはほぼ同等で良好である．これはフジミインコーポレーテッド製 HP-20 の中にピペラジン(シリコンウェーハの研磨に対し化学的研磨作用がある)が入っており，それが効果的に働いていることが原因と考えられる⁶⁾．

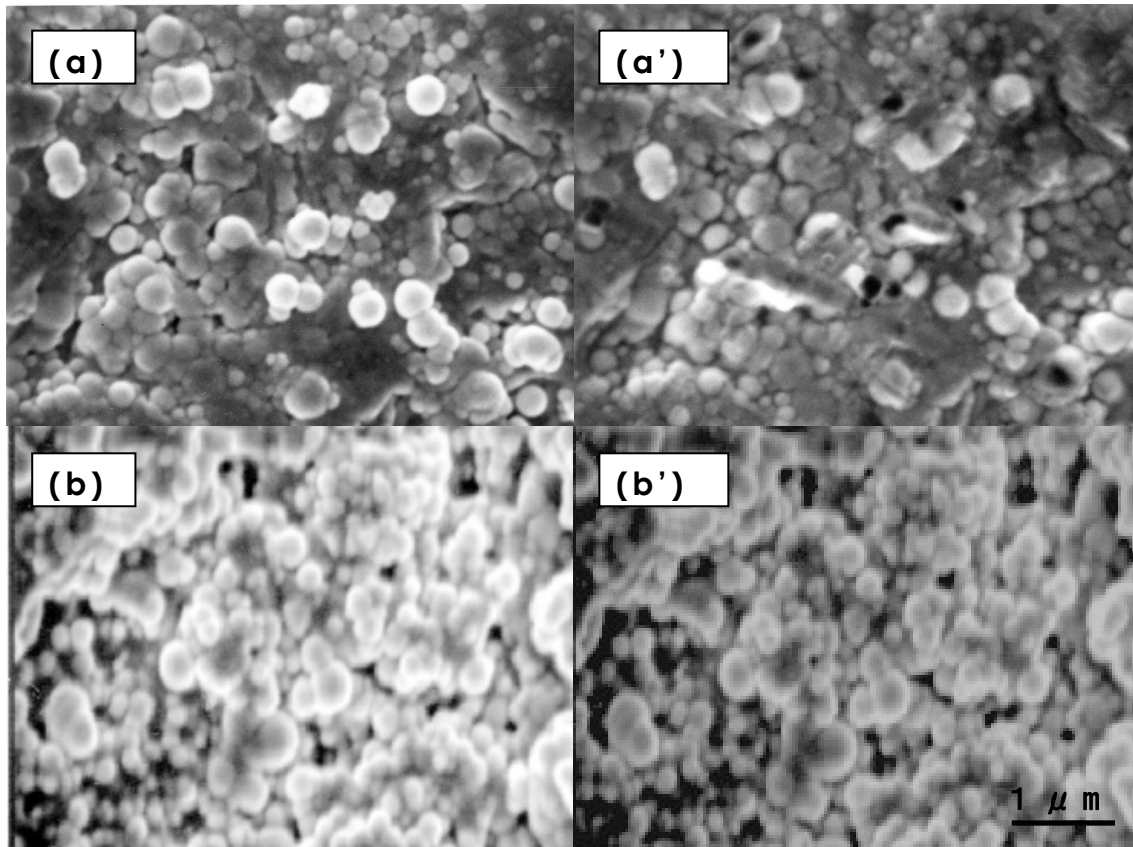


Fig.4.5 Surface of LHA Pad and EFA Pad. (a)LHA Pad surface before rubbing experiment. (a') LHA Pad surface after rubbing experiment. (b)EFA Pad surface before rubbing experiment. (b') EFA Pad surface after rubbing experiment.

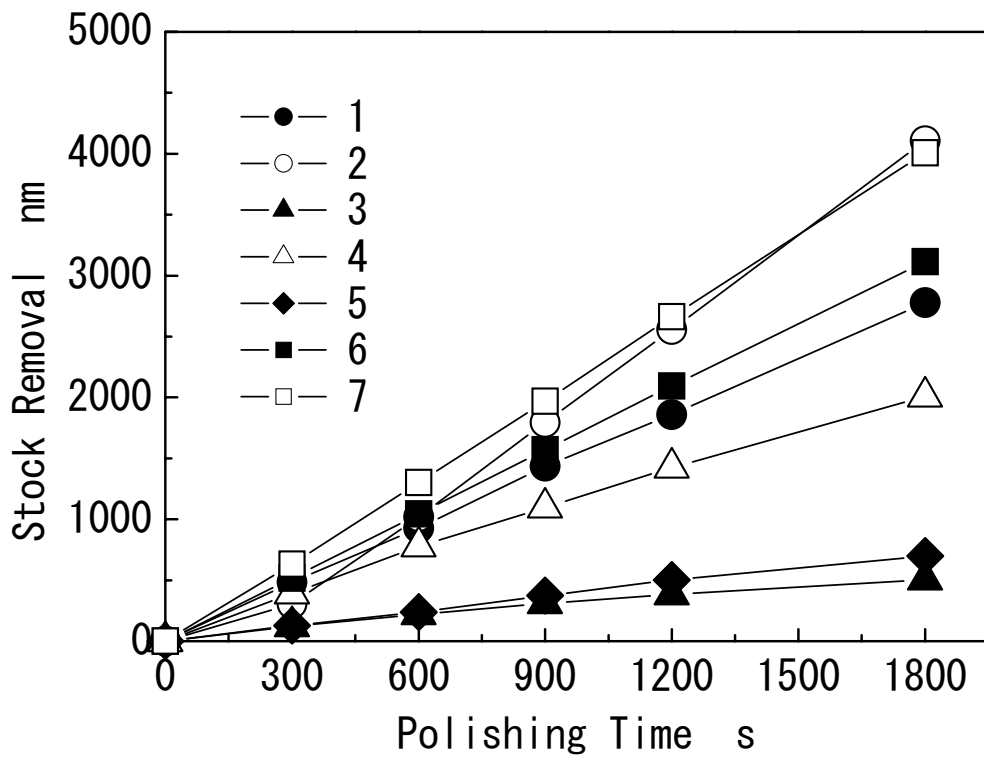


Fig.4.6 Comparison of stock removal

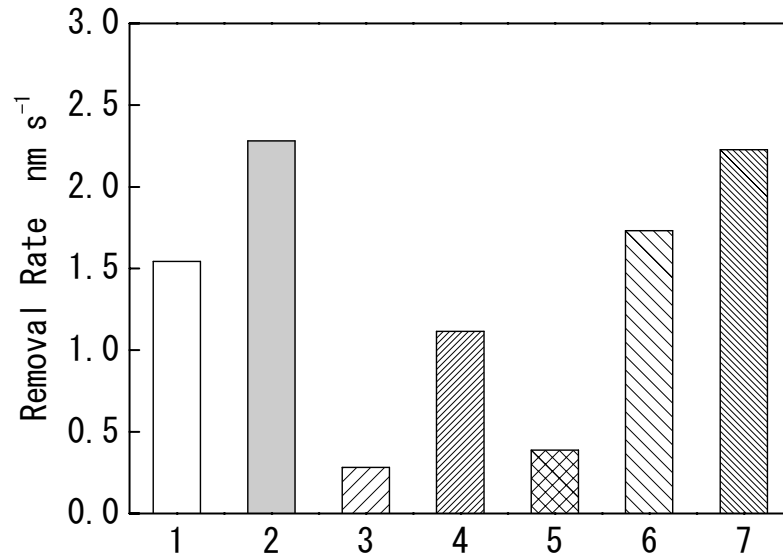


Fig.4.7 Comparison of Removal Rate

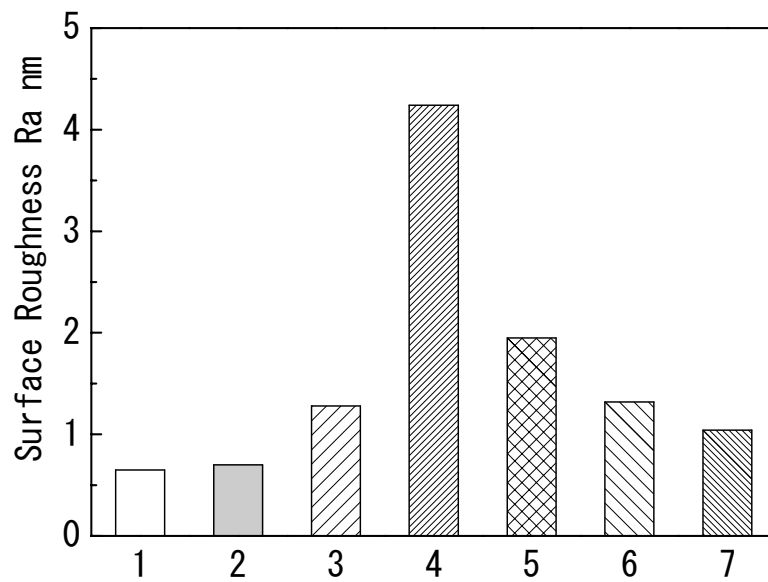


Fig.4.8 Comparison of Surface Roughness

LHA 研磨パッドに内包されているシリカ砥粒と同じシリカ砥粒を用い、KOH を添加した研磨スラリーでの研磨試験である No.3 は、研磨レートが低く、No.1, No.2 に比べて表面粗さも粗い。No.3 と同じシリカ砥粒を用いピペラジンを添加した研磨スラリーでの試験である No.4 はピペラジンの効果で研磨レートは高いが、表面粗さが非常に粗い。一般的にシリコンウェーハをシリカ（砥粒）スラリーで研磨する場合、図 4.9 の様にシリカ砥粒がシリコンウェーハ表面のシリカ膜に脱水縮合反応により吸着し、加水分解反応によりシリカ膜をもぎ取るというメカニズムで研磨が進むと考えられる⁷⁾。ところが No.4 はピペラジンの化学反応性のためシリカ砥粒とシリコンウェーハ表面との吸着反応だけでなく、シリカ砥粒同士を吸着させてしまい、その吸着したシリカ砥粒同士が大きな砥粒として働き、表面粗さが粗くなったものと思われる。しかしながらフジミインコーポレーテッド製 HP-20 は凝集を防止する分散剤が添加されているため、表面粗さが細かいものと推測される。このため、ピペラジンは研磨レートを上昇させる効果はあるが、遊離砥粒研磨で使う場合は砥粒の分散性を高める方法を考える必要がある。

No.5 は砥粒を樹脂母材に固定しただけの構造であるため、砥粒が転がらず、図 4.9 のメカニズムが働かないため、研磨レートが低く、砥粒がシリコンウェーハを引っかくため表面粗さが粗くなったものと思われる。これに対し LHA 構造の No.6 では砥粒が転がるため No.5 より研磨レートが高くなっているものと考えられる。No.7 ではピペラジン水溶液をかけながら研磨を行なっている。No.4 の時と同様に No.6 より研磨レートが高くなっているが、表面粗さは No.6 より細かい。これは LHA 構造により、砥粒の動きがある程度拘束され砥粒同士が凝集しにくいため No.4 のように表面粗さが粗くならずすんでいると考えられる。また、No.7 の研磨レートは No.2 とほぼ同等であるが、表面粗さはやや粗い。これはフジミインコーポレーテッド製 HP-20 のシリカ砥粒の大きさが 80 から 100nm であるのに対し、LHA 研磨パッドのシリカ砥粒は 250nm なので表面粗さが粗くなっているものと考えられる。表面粗さについては LHA 研磨パッドの砥粒の粒径を小さくするか、あるいは研磨条件を最適化することで細かく出来るとと思われる。

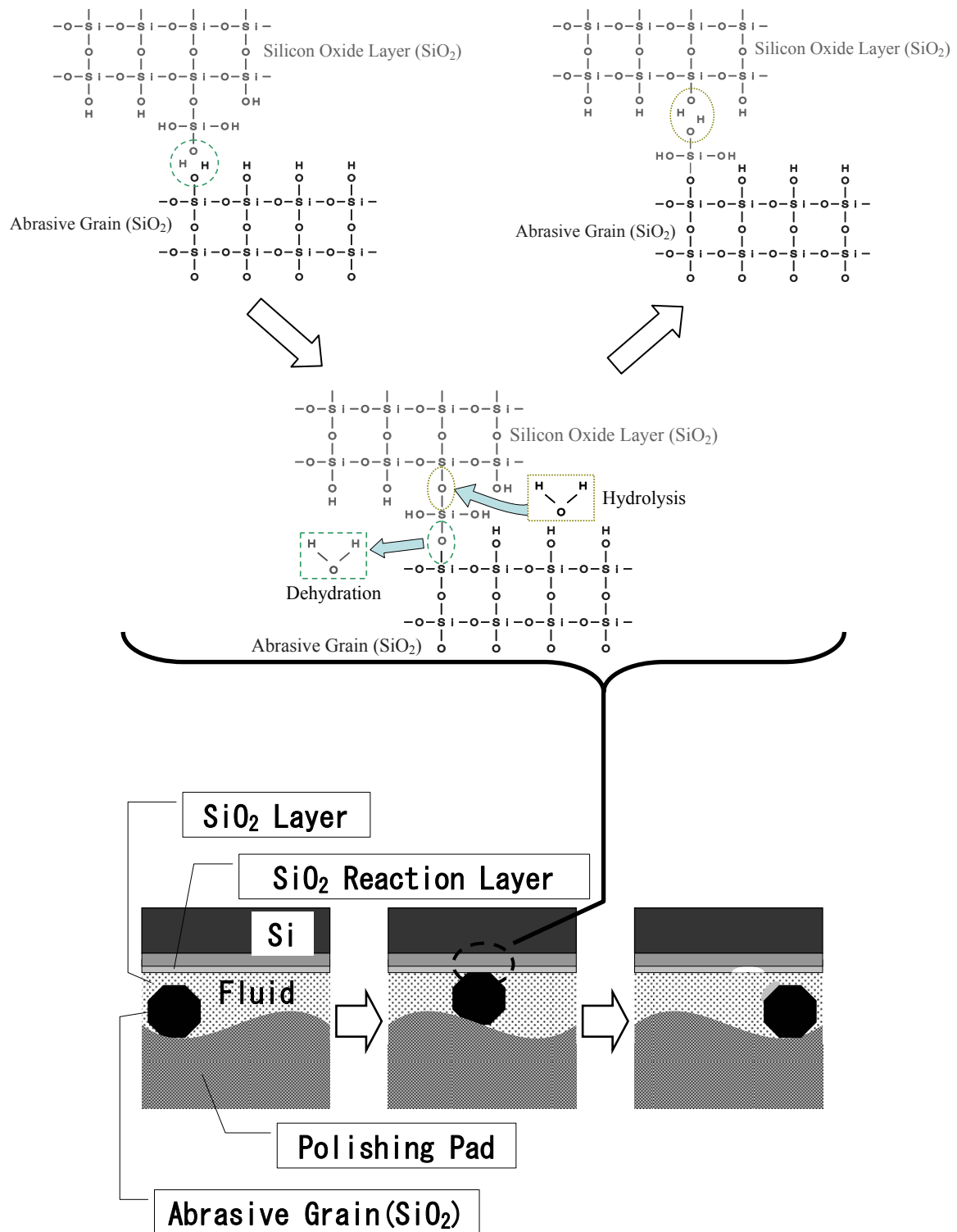


Fig.4.9 Polishing mechanism

4. 3. 3 研磨性能の温度依存性の調査（第2研磨試験）

研磨レートと研磨パッド表面の温度との関係を図 4.10 に、表面粗さと研磨パッド表面の温度との関係を図 4.11 に示す。また、LHA 研磨パッドとロデール・ニッタ製 SUBA400 の湿式での硬度の温度依存性を図 4.12 に示す。

ロデール・ニッタ製 SUBA400 研磨パッドを用いた No.8, No.9 は 300K 付近では研磨レートが非常に低く、そこから 305K 付近まで研磨レートの急激に上昇し、305K 以降は緩やかな上昇となる。このとき No.8 の表面粗さは各温度でほぼ一定の値であるが、No.9 の表面粗さは 305K 付近まで急激に粗くなり、それ以降は緩やかな上昇となる。この 300K から 305K の急激な変化は図 4.12 に示すようにロデール・ニッタ製 SUBA400 の硬度が各温度で一定であることから、研磨パッドが直接的な原因ではなく研磨スラリー中のシリカ砥粒とシリコンウェーハ表面の薄いシリカ膜との化学反応に起因するものと考えられる。すなわち、遊離砥粒としてのシリカ砥粒は（アルカリ性下で）305K 以上で安定して研磨作用を起こすと考えられる。

No.9 の表面粗さ変化についてはフジミインコーポレーテッド製 HP-20 に含まれていると推測される分散剤の効果が 305K 以上で弱まったものと考えられる。この様に不織布研磨パッドであるロデール・ニッタ製 SUBA400 と遊離砥粒との組合せでは 305K 以下では温度に対する研磨レートの変化が大きい。赤松ら⁸⁾・⁹⁾の研究によるとシリコンウェーハの温度分布により研磨ムラが生ずる事が報告されている。よってこの組合せでシリコンウェーハの温度分布が 300K から 305K では非常に大きな研磨ムラが発生することになる。

LHA 研磨パッドを使用した試験である No.10, No.11 の研磨レートは、ほぼ線形的に温度と共に上昇している。これは図 4.12 に示すように温度上昇とともに LHA 研磨パッドの硬度が低くなるため、砥粒が遊離しやすく、且つ動きやすくなることと、同時にシリカ砥粒とシリコンウェーハが反応しやすくなることとの相乗効果のためと考えられる。また、ピペラジン水溶液を使った No.11 は No.10 に対し各温度で研磨レートが高い。これは前項と同じくピペラジンの化学反応性が高いことに起因していると考えられる。No.11 の研磨レート直線は No.8, No.9 の 305K 以上の研磨レート直線とほぼ同等であり、温度全

般で見ると同等以上の研磨レートである。また、No.10, No.11 の表面粗さはほぼ同等で安定しているが、No.11 の 300K 付近の表面粗さがやや粗い。この原因については、温度が低いため、砥粒の遊離性が悪くなり、さらにシリカ砥粒とシリコンウェーハとの化学反応性が低くなり、機械的研磨作用が強くなったことが原因の可能性がある。

ここで、予備試験において LHA 研磨パッドの D 型デュロメーター硬度が約 297K で 25 のものと 50 のものについて性能評価を行ったが、本章で用いたものと研磨性能に大差無かったことを付け加えておく。

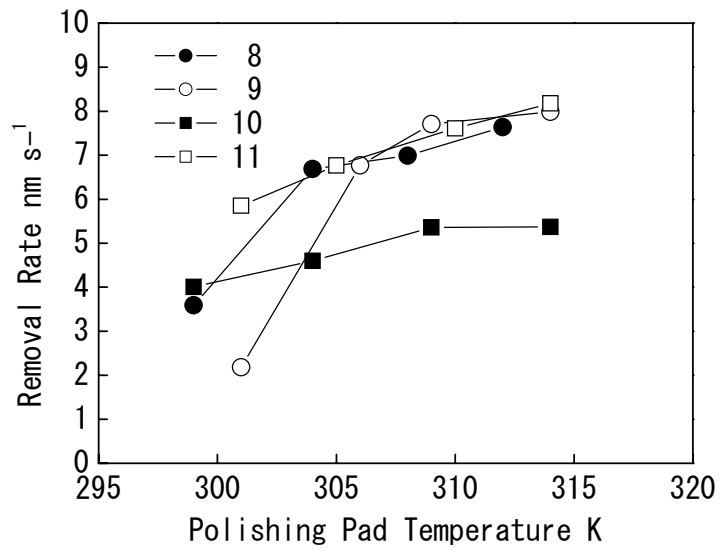


Fig.4.10 Influence of change in temperature of polishing pad on removal rate.

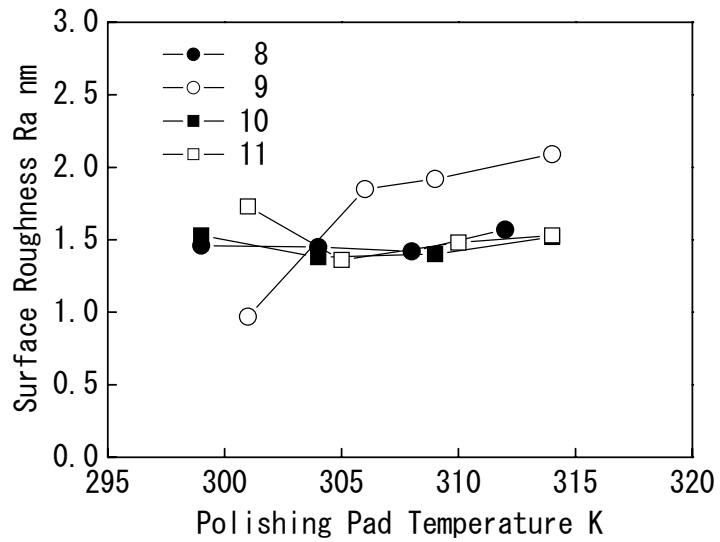


Fig.4.11 Influence of change in temperature of polishing pad on surface roughness.

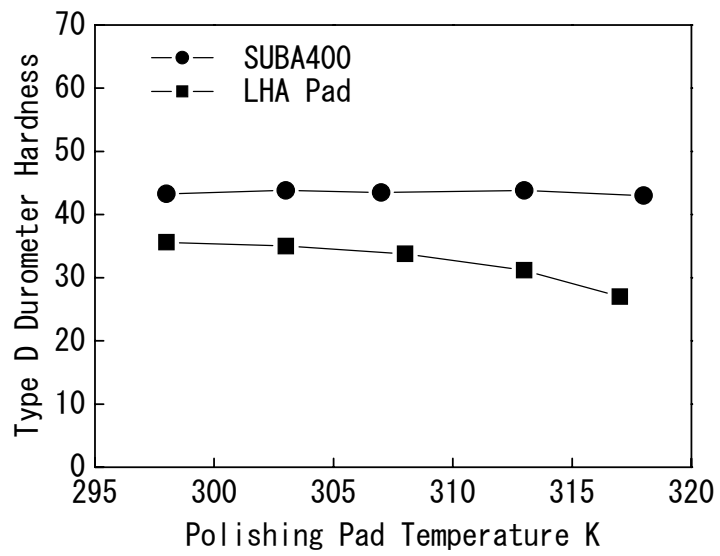


Fig.4.12 Influence of change in temperature of polishing pad on type D durometer hardness.

4.3.4 砥粒の使用量

No.8～11 について砥粒の使用量について検討する．No.8, No.9 での砥粒の時間当たり使用量は下記のように簡単に導き出すことができる．

$$R = c \times \frac{f}{\rho_l} \quad (4.3)$$

R = 時間当たり砥粒使用量

c = 研磨スラリー中の砥粒濃度

f = 研磨スラリー流量

ρ_l = 研磨スラリー密度

研磨スラリー中の砥粒濃度は NO.8 においては 12.5mass% とし, No.9 においては 1mass% とした．

No.10, No.11 については, コンディショニング時と研磨時の LHA 研磨パッドの磨耗量から導き出すことにしたが, 表 4.9 に示すようにコンディショニング時の磨耗量に比べ研磨時の磨耗量は少なく測定不能であった．このため表 4.6 より 1800s に一回の割合でコンディショニングを行なうと仮定し下記の式より時間当たり砥粒使用量を導き出した．

$$R = W_g \times \frac{A_p \times d}{\rho_p \times t} \quad (4.4)$$

R = 時間当たり砥粒使用量

W_g = LHA Pad 中の砥粒率

ρ_p = LHA Pad の密度

A_p = LHA Pad の表面積

d = LHA Pad の磨耗量

t = 研磨時間

図 4.13 に式(4.3), (4.4)より導き出した時間当たり砥粒使用量を示す．No.11 は No.8 に対して約 1 万分の 1, No.9 に対して約 200 分の 1 であり, 廃棄物となる使用済み砥粒を大幅に減らすことが可能である．

Table.4.9 LHA Pad Wear

Test Sample	Thickness / μm	
	Conditioning	Polishing
10	1.3	<0.1
11	1.2	<0.1

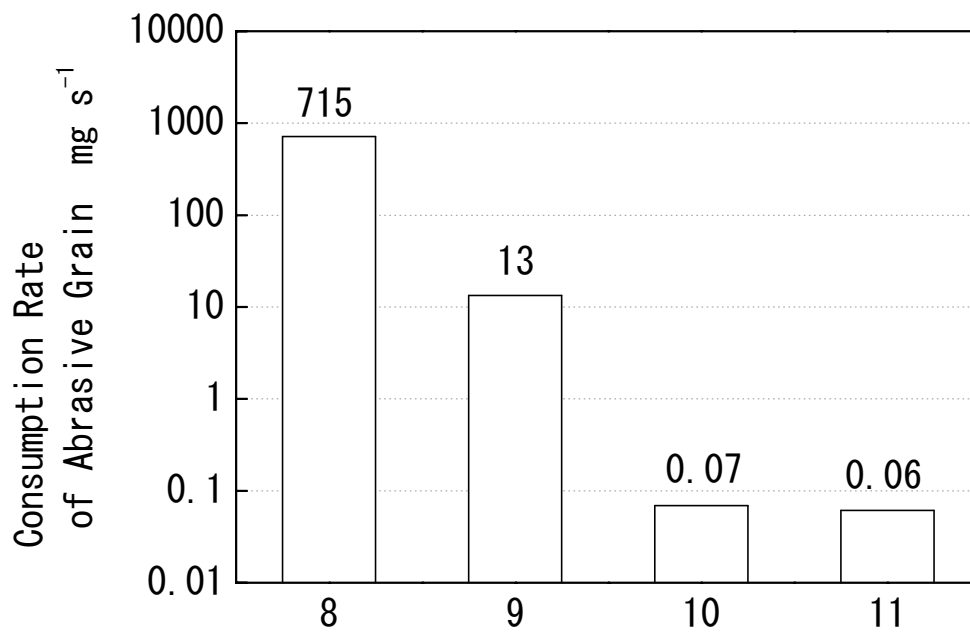


Fig.4.13 Comparison of consumption rate of abrasive grain

4.4 結言

シリコンウェーハの研磨において LHA 研磨パッドは遊離砥粒研磨並みの研磨レートと表面粗さとを両立する研磨パッドであることを確認した。

LHA 研磨パッドの砥粒の使用量は遊離砥粒研磨に比べて約 200 分の 1 から 1 万分の 1 と少なく、研磨時の廃棄物を大幅に削減できる。このため LHA 研磨パッドを用いれば環境に優しい研磨システムの構築が可能となる。

今後は LHA 研磨パッドを用いた研磨においてシリコンウェーハの面内均一性の確認と研磨性能の安定性の確認が必要ではあるが、LHA 研磨パッドが新しい環境に優しい研磨システムを実現することになるであろう。

参考文献

- 1) 石黒勝祐：固定砥粒研磨パッド，電子材料，**39**，5 (2000)，83.
- 2) 高綺，谷泰弘，村上康幸：シリカ砥粒入り研磨パッドの開発，精密工学会秋季大会学術講演会論文集(2001)，406.
- 3) 河田研治，谷康弘：高密度ラッピング砥石の開発とその高脆材料の鏡面研磨への応用，日本機械学会論文集 C 編，**57**，10(1991)，3314.
- 4) 土肥俊郎：詳細半導体 CMP 技術，工業調査会，60.
- 5) 赤松潔，中村孝雄，荒川紀義：シリコンウエハの鏡面仕上(第 1 報)，精密工学会誌，**55**，6(1989)，1085.
- 6) 児玉一志，岩沙昭二：シリコンウエハの研磨用組成物及び研磨方法，特開平 05-154760.
- 7) L. M. Cook, J. Non-Crystalline Solids, **120**, (1990), 152.
- 8) 赤松潔，中村孝雄，渡辺真：シリコンウエハの鏡面仕上げ(第 3 報)，精密工学会誌，**58**，11(1992)，1855.
- 9) 中村孝雄，赤松潔，荒川紀義：シリコンウエハの鏡面仕上(第 2 報)，精密工学会誌，**56**，6(1990)，1046.

第5章 新しい構造の砥粒（セラミックスナノ粒子）内包 研磨パッドによるシリコンウェーハ酸化膜の CMP への応用

5.1 緒言

現在、パーソナルコンピュータ・多機能ホームゲーム機等に使われている CPU や、携帯電話・IT 家電・カーナビゲーション等に使われているシステム LSI といった集積密度の高い半導体デバイスは多層配線技術により成り立っている。この多層配線技術の核となるのが各配線層を平坦化する研磨技術である化学的機械的研磨 (CMP: Chemical Mechanical Polishing) である¹⁾。様々な種類の CMP の中で、最も一般的で基本的な CMP は、絶縁膜であるシリコン酸化膜に対し行う CMP である。シリコン酸化膜に対する CMP は大きく分けると ILD(Inter Layer Dielectrics)-CMP と STI(Shallow Trench Isolation)-CMP の 2 種類がある。ILD-CMP は上下の配線層を分離絶縁する層間絶縁膜の CMP である。STI-CMP は半導体デバイスの最下層にあり平面方向に並んでいるトランジスタ素子同士を分離絶縁する素子間分離膜（トレンチ分離膜）の CMP である。それぞれの CMP のプロセスを図 5.1 に示す。

ILD-CMP は、セラミックスナノ粒子（主にシリカとセリア）を砥粒としてアルカリ性水溶液に分散した研磨スラリーをかけながら遊離砥粒研磨として行われている。このため遊離砥粒研磨特有の端面ダレが起りやすいのでウェーハ外周部ではオーバーポリッシュとなり、デバイスチップを作ることが出来ないという問題点が有る。これを解決するため CMP 装置や研磨条件の最適化が試みられてきた^{2), 3)}が、制御系等が大変複雑な系となり、巨大で高価なシステムとなってしまう。また、STI-CMP はシリコン酸化膜を研磨し、シリコン窒化膜で研磨を止める必要があるためシリコン酸化膜は良く研磨できシリコン窒化膜は研磨しないと言う研磨選択性を持ったシステムが必要である。しかし、遊離砥粒による従来型スラリーを用いた研磨の場合、砥粒がシリコン窒化膜にも作用してしまうため、選択研磨性が高くないという問題点が有る。

さらに CMP 時にはシリコンウェーハの研磨の場合と同様に大量の廃棄物（使用済み研磨スラリー）が発生している．この対策として研磨スラリーを再生する試みがなされている⁴⁾が実用化に至っていない．

これらの問題を解決するため，第 4 章で提案した砥粒緩内包 (LHA:Loose Held Abrasive)構造の LHA 研磨パッドが層間絶縁膜 CMP(ILD-CMP)，素子間分離膜 CMP(STI-CMP)に適用することが可能かどうか調査した．

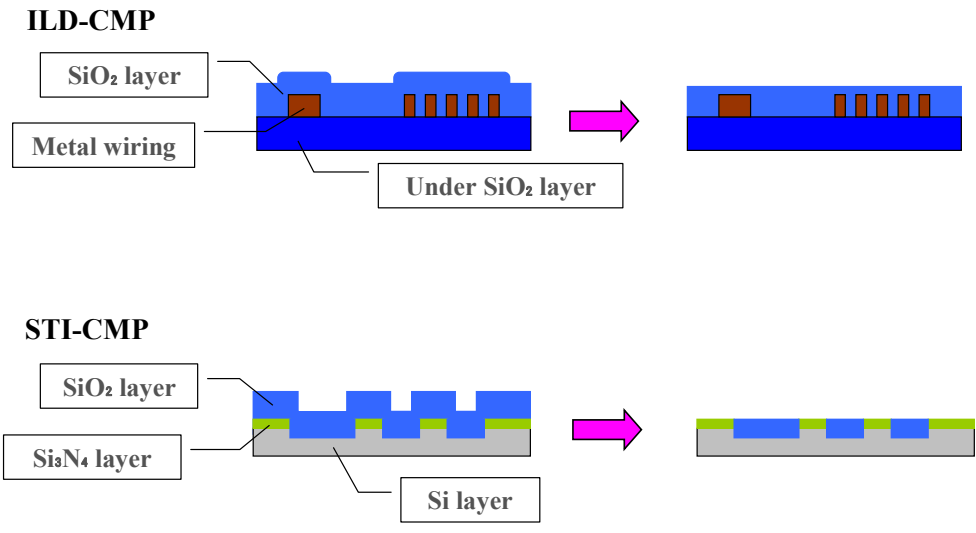


Fig.5.1 CMP process of Silicon Oxide Layer

5.2 試験方法

5.2.1 研磨パッドの試作

LHA 研磨パッドは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)樹脂と平均粒径 250nm の球状シリカもしくは平均粒径 800nm のセリアを N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒中で混合し鑄型に入れ、DMF 溶媒を蒸発させ、500×500×2mm のシート状に成形し、そこから必要な大きさに切り出すことにより作成した。各研磨パッドの組成を表 5.1 に示す。その断面の様子を図 5.2 に示す。

5.2.2 研磨試験方法

試作した研磨パッドの研磨性能を評価するために、図 5.3 に示す装置を用いて研磨試験を行なった。また、研磨試験を行なう前には表 5.2 に示す条件で、研磨パッドの表面のコンディショニングを行ない、安定化を図った。研磨試験を行なう際に、プラチナの温度を 300K になるようにチラーを使いコントロールした。

基礎評価試験（第 1 研磨試験）

基礎研磨性能を調査する目的で第 1 研磨試験として表 5.2 に示すコンディショニング条件、表 5.3 に示す研磨条件を用い、表 5.4 に示す研磨パッド、スラリーまたはルブリカントの組み合わせで No.1 から No.4 の研磨試験を行なった。この研磨試験では、対照として一般に流通している遊離砥粒研磨用研磨パッドであるロデール・ニッタ製 IC1000/SUBA400 を用い、ILD-CMP 用研磨スラリーであるキャボット製 SS-25 を 50%に希釈したものを使用した。ワークピースとしては本来 ILD タイプを使うべきであるが、面内均質性の測定に支障をきたさないように酸化膜付きシリコンウェーハを用いた。また、この酸化膜付きシリコンウェーハは熱酸化膜タイプを使用した。

材料選択性試験（第 2 研磨試験）

STI-CMP への適用の可能性を検討する目的で第 2 研磨試験として窒化膜の研磨試験を行い、酸化膜と窒化膜との選択研磨性を調査した。窒化膜への研磨試験は表 5.2 に示すコンディショニング条件、表 5.3

に示す研磨条件を用い，表 5.4 の No.5 から No.8 に示す研磨パッド，スラリーまたはルブリカントの組み合わせで行った．

評価方法

研磨レートは光干渉式膜厚測定装置（ラムダエース VM-1200）にて酸化膜等の透明膜厚を測定し，研磨前後の膜厚差を各ウェーハにつき 13 点測定しその平均値を研磨時間で割ることにより求めた．表面粗さは AFM (Nanopics2100)にて各ウェーハにつき 10 点測定しその平均値を用いた．ウェーハ面内均質性に付いては光干渉式膜厚測定装置（ラムダエース VM-1200）により 13 点測定した値より σ 値を計算しその値を研磨量で割った値 σ/SR で評価を行った．

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 基礎評価試験（第 1 研磨試験）

図 5.4 に研磨量の比較，図 5.5 に研磨レートの比較，図 5.6 に表面粗さの比較，図 5.7 に面内均質性の比較を示す．図 5.4～5.7 に示されているデータは 5 回実施した試験の平均値である．

研磨量については No.1, No.3 が線形的に増加しているのに対し，No.2, No.4 は 600s まで多めに増加し，その後緩やかな増加をしている．No.1 は遊離砥粒研磨であるため線形的に増加するが，砥粒内包型である No.2, No.4 は作用する砥粒数が時間と共に少なくなるため研磨量の増加が徐々に減っていくものと考えられる．これに対し砥粒内包型でありかつセリア入りの LHA 研磨パッドと水の組合せである No.3 は研磨量が線形的に増加している．LHA 研磨パッドは図 5.8 に示すように砥粒が脱水反応により SiO_2 活性層に吸着し，加水分解反応により砥粒が SiO_2 活性層をもぎ取るというメカニズムで研磨が進むと考えられる．しかし研磨液が水の場合 SiO_2 活性層が薄いため，ウェーハ側に吸着し離れない砥粒が多い．その砥粒が LHA 研磨パッド表面に対しセルフコンディショニング効果（砥粒を掘り起こす作用）を持っているものと考えられる．

研磨レートについては No.3 が最も高く，対照である No.1 に対し 6 割ほど高い．これはシリコン酸化膜に対する反応性がシリカに対してセリアの方が圧倒的に高いためである⁵⁾．これに対し，No.4 はセリ

ア入り No.3 と同じセリア入り LHA 研磨パッドであるにもかかわらず No.1 と同程度の研磨レートである。この理由として No.4 は研磨液として KOH 水溶液を使用しているためアルカリ性が強くなる (pH12.6)。このため砥粒がシリコン酸化膜に吸着する脱水反応が起こり難くなり、図 5.8 に示すメカニズムで研磨が進み難くなっているものと考えられる。またシリカ入りの LHA 研磨パッドである No.2 は No.1 の半分ほどの研磨レートしかない。この原因を考察すると、No.1 に使われている研磨スラリー SS-25 中のシリカ砥粒は 80~100nm であるのに対し、LHA 研磨パッドに内包されているシリカ砥粒は 250nm である。このため LHA 研磨パッドは作用砥粒数が少なく、砥粒とウェーハ (シリコン酸化膜) の接触点が圧倒的に少なく、No.2 の研磨レートが低くなったものと考えられる。

表面粗さについては、いずれもほとんど差がないが、No.3 が僅かに粗めである。これは前述したように No.3 はウェーハへの砥粒の吸着が多く、研磨中に吸着した砥粒が、あまり加水分解を伴わずに (機械的に) 剥がれ落ち、その時シリコン酸化膜を機械的にもぎ取る作用が多くなったためと考えられる。

面内均質性については膜圧測定値の分散である σ 値を研磨量で割った σ/SR 値で比較する。No.2 が最も低く良好で、No.1 が最も悪い。遊離砥粒研磨の場合砥粒がウェーハ外周部から入り、外周部で砥粒濃度が高いために No.1 のように外周部が端面ダレを起こしている。これに対し No.2 は砥粒が研磨パッド表面に均質に分散し、ウェーハに偏り無く作用するためかなり平坦である。No.3 は No.2 と同様に砥粒が均質に作用するはずであるが、シリカよりセリアの反応性が高いため、研磨中の温度が高いウェーハ中心部で、脱水反応が起こりやすい。これにより中心部で研磨が促進され⁶⁾、No.2 より面内均質性が劣るものと考えられる。No.4 はウェーハ外周部から脱水反応を阻害する KOH 水溶液が入ってくるためウェーハ外周部で研磨が進まず、ウェーハ外周部が厚くなったものと考えられる。

総合的に判断すると、セリア入り LHA 研磨パッドと水の組合せである No.3 が最も良好である。

Table 5.1 Composition of the Polishing Pad

Sample Pad	Volume Composition			Mass Composition	
	vol%			mass%	
	Abrasive Grain	Matrix Resin	Pore	Abrasive Grain	Matrix Resin
LHA Pad (Silica)	25.4	28.8	45.8	50.0	50.0
LHA Pad (Ceria)	23.7	26.9	49.4	76.8	23.2

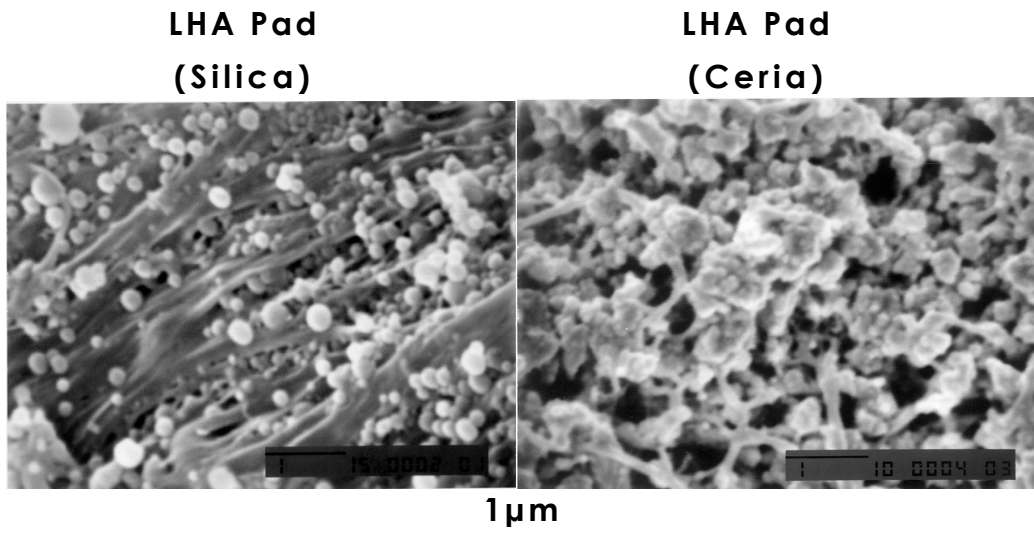


Fig.5.2 SEM Micrographs of Polishing Pad Cross Section

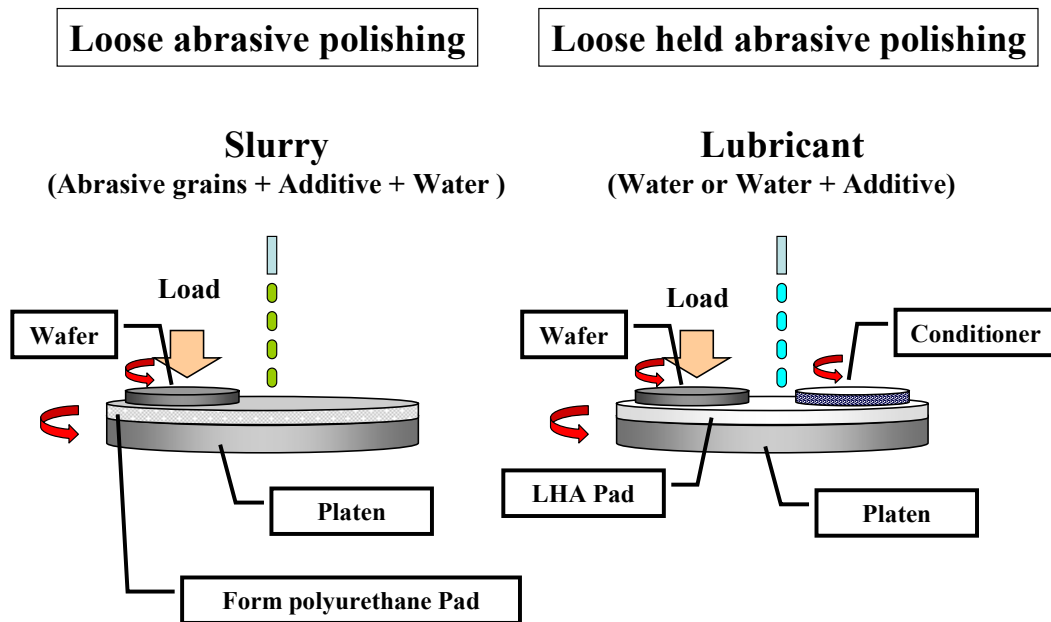


Fig. 5.3 A schematic of the polishing experimental setup

Table 5.2 Conditioning conditions

Polishing Pad Revolutions	0.5 s ⁻¹
Conditioner	Diamond tool φ150mm (Noritake SD100PA6 ; φ20mm x 12)
Conditioner Revolutions	0.5 s ⁻¹
Conditioning Pressure	5.3 kPa
Fluid Flow	254 mm ³ s ⁻¹
Conditioning Time	600 s

Table 5.3 Polishing Conditions

Polishing Machine	Lapmaster LP-15 (TAISEI Laping System)
Polishing Pad Size	φ300 mm
Polishing Pad Revolutions	0.5 s ⁻¹
Work piece	Oxide Silicon Wafer(φ100mm) Nitride Silicon Wafer (φ100mm)
Work piece Revolutions	0.5 s ⁻¹
Polishing Pressure	9.3 kPa
Fluid Flow	167 mm ³ s ⁻¹
Polishing Time	1800 s

Table 5.4 Polishing Pad, Fluid and Work piece

Test No.	Polishing Pad	Polishing Fluid	Work piece
No.1	IC1000/suba400	SS-25(50%)	Oxide Silicon
No.2	LHA Pad (silica)	KOH Solution (100mol/m ³)	Oxide Silicon
No.3	LHA Pad (ceria)	Water	Oxide Silicon
No.4	LHA Pad (ceria)	KOH Solution (100mol/m ³)	Oxide Silicon
No.5	IC1000/suba400	SS-25(50%)	Nitride Silicon
No.6	LHA Pad (silica)	KOH Solution (100mol/m ³)	Nitride Silicon
No.7	LHA Pad (ceria)	Water	Nitride Silicon
No.8	LHA Pad (ceria)	KOH Solution (100mol/m ³)	Nitride Silicon

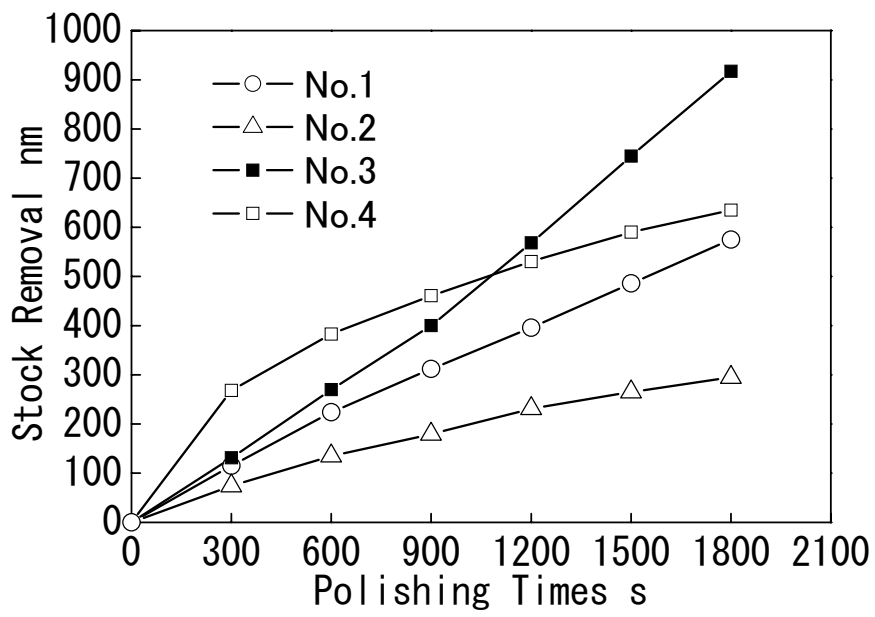


Fig.5.4 Comparison of stock removal

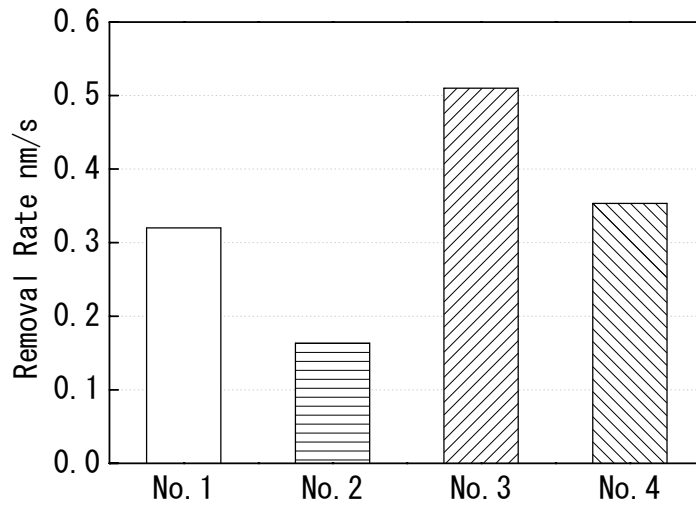


Fig.5.5 Comparison of Removal Rate

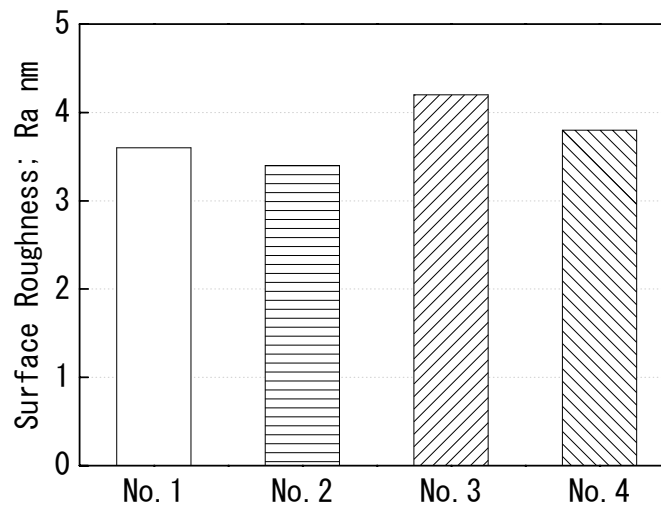


Fig.5.6 Comparison of Surface Roughness

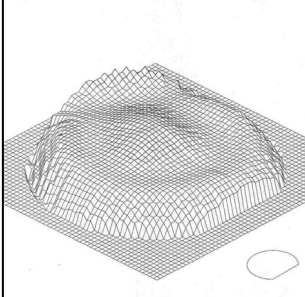
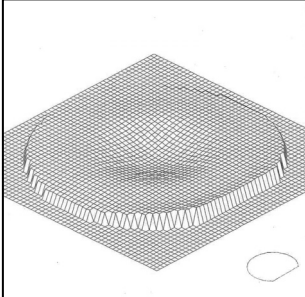
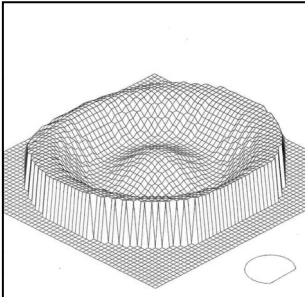
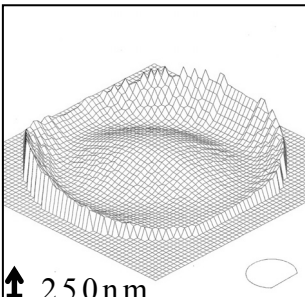
No.1	Range = 317nm σ = 92nm σ /SR = 0.16	
No.2	Range = 91nm σ = 23nm σ /SR = 0.08	
No.3	Range = 289nm σ = 112nm σ /SR = 0.14	
No.4	Range = 182nm σ = 62nm σ /SR = 0.10	

Fig.5.7 Comparison of Within Wafer Non-uniformity

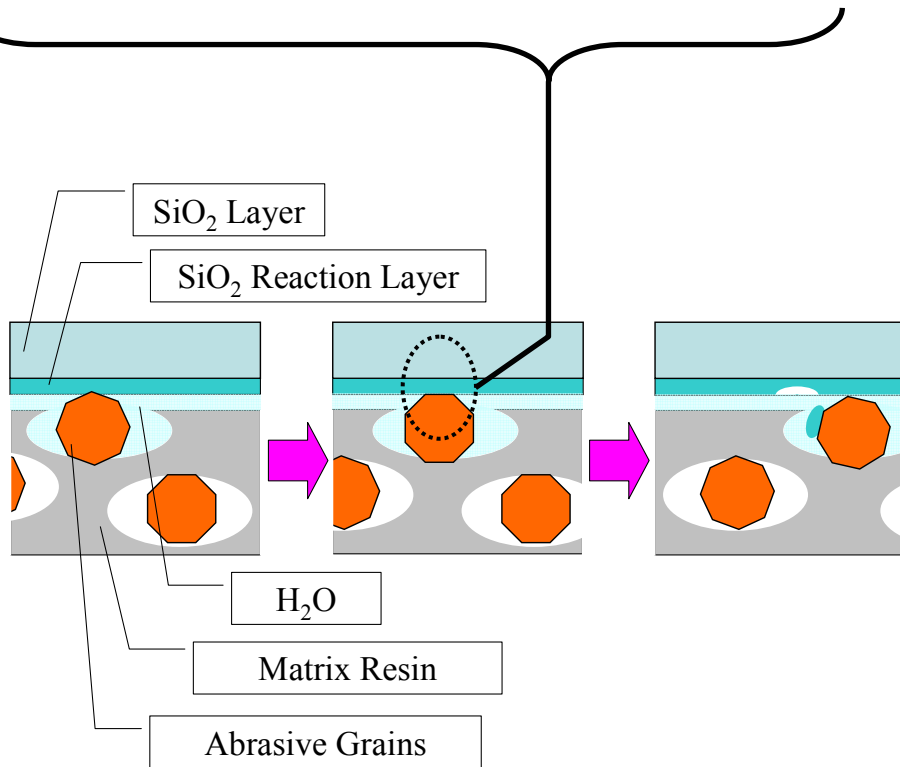
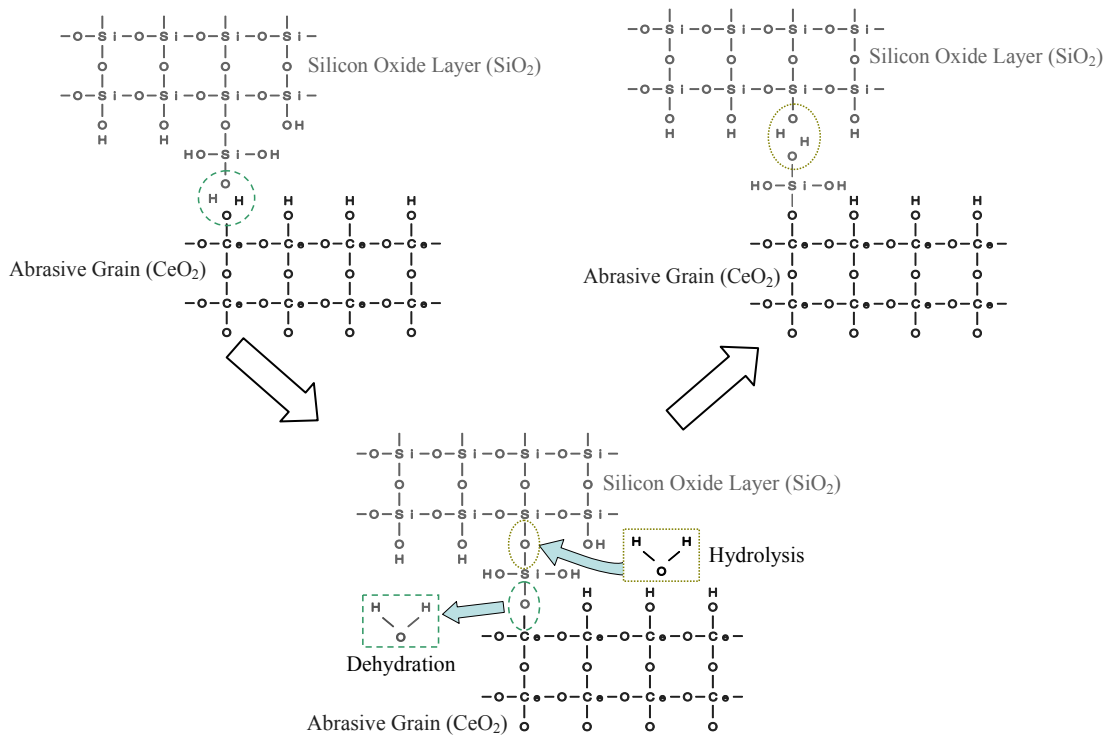


Fig. 5.8 Polishing mechanism of LHA Pad

5. 3. 2 材料選択性研磨試験（第2研磨試験）

STI-CMPはシリコン酸化膜を研磨し、シリコン窒化膜で研磨を止める必要があるため、シリコン酸化膜は良く研磨できシリコン窒化膜は研磨しないという研磨選択性を持ったシステムが必要である。このため第1研磨試験と同じ条件でシリコン窒化膜を研磨し、シリコン酸化膜の場合とどのように異なるかを検討する。

図5.9にシリコン窒化膜研磨の研磨量の比較を、図5.10に研磨レートを、図5.11に表面粗さを示す。図5.10と図5.11にはシリコン酸化膜のデータも併記する。また図5.9から図5.11に示されているデータは5回実施した試験の平均値である。

研磨量については、No.5が線形的で急激に増加している。また、300nmに至る前に試験を中断しているが、これは今回使用したウェーハ上のシリコン窒化膜の厚みが300nmしかないためである。No.6からNo.8は全てにおいて絶対値が低いが、ある時間まで研磨量が増加しその後一定になる。これはシリコン酸化膜の研磨の場合と同じで、LHA研磨パッドではシリコン窒化膜に作用する砥粒数が時間と共に少なくなるため研磨量の増加が徐々に減っていくものと考えられる。

研磨レートについては、No.5が最も高く、シリコン酸化膜の研磨レートに対し6割ほどで、選択性はあまり高くない。これに対しNo.6からNo.8はいずれも研磨レートが低く、シリコン酸化膜に対する選択性が高い。No.6の研磨レートが低いのはNo.2の場合と同じで作用砥粒数が少ないためと考えられるが、No.5よりシリコン酸化膜に対する選択比が高いのはLHA研磨パッドのシリカ砥粒表面が窒化され表面吸着作用が小さくなったためと思われる。遊離砥粒研磨の場合、砥粒が次から次へと供給されるので砥粒が窒化されても研磨レートが落ちにくい。No.7、No.8についてはセリア砥粒がもともとシリコン窒化膜を研磨しにくい砥粒であるのに加えて、砥粒の窒化が生じたためと思われる。

表面粗さについてはNo.5がやや粗めであるが、No.6からNo.8はシリコン酸化膜とほぼ同等である。No.5の表面粗さが粗いのはNo.6からNo.8に比べ研磨レートがはるかに高く、研磨が促進されたことによる表面の荒れであると考えられる。

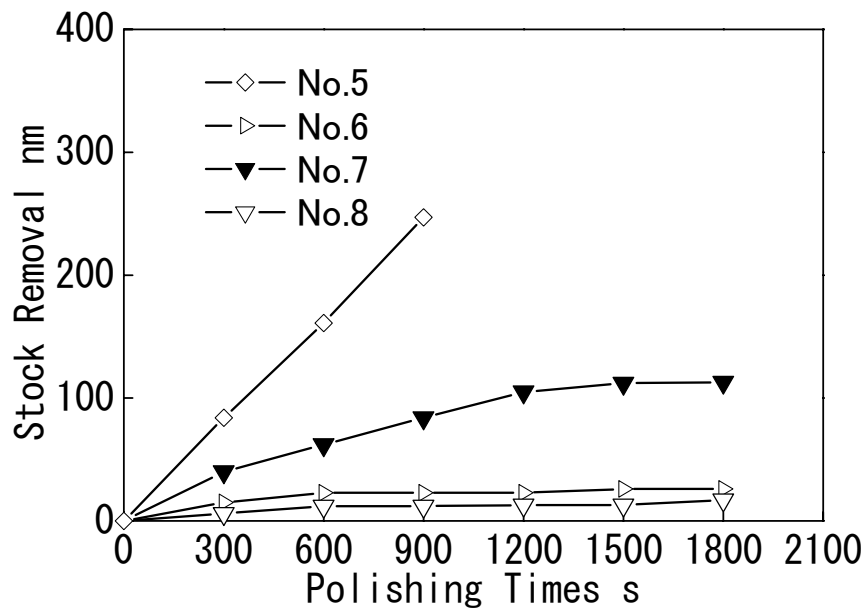


Fig.5.9 Comparison of stock removal (Silicon Nitride)

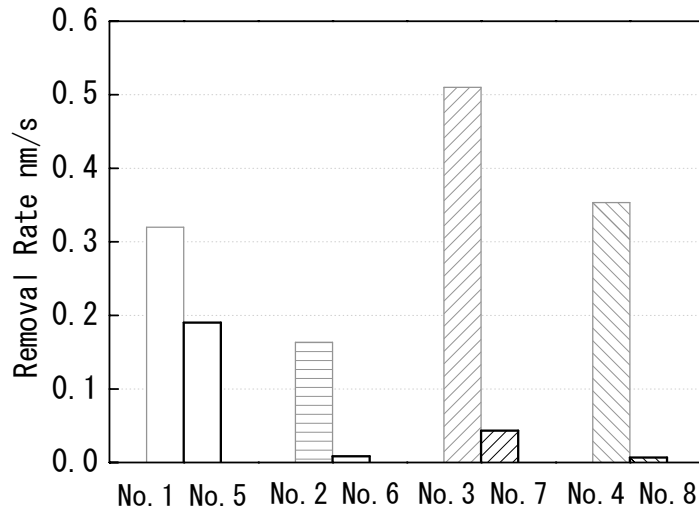


Fig.5.10 Comparison of removal rate (Silicon Nitride)

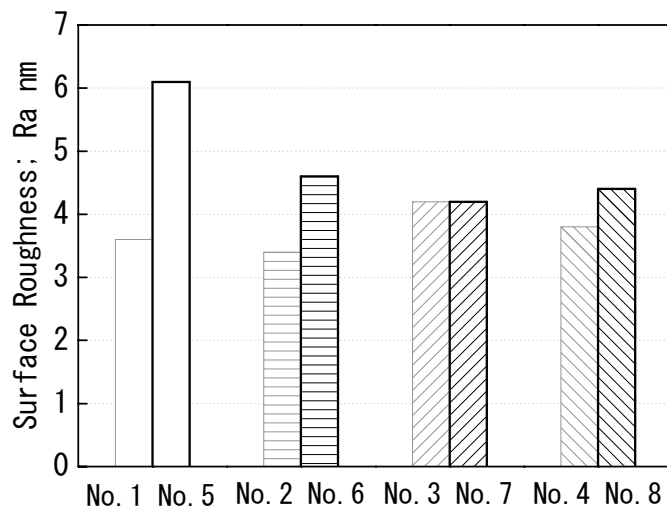


Fig.5.11 Comparison of surface roughness (Silicon Nitride)

これらのことから LHA 研磨パッドはシリコン窒化膜に比べシリコン酸化膜に対する選択研磨性が強く（特にセリア砥粒入り）、STI-CMP を行うに十分な性能を持っていると考えられる。

5. 4 結言

シリコン酸化膜の CMP において LHA 研磨パッドは遊離砥粒研磨以上の研磨レートと面内均質性を両立し、シリコン酸化膜に対する選択研磨性も遊離砥粒研磨以上であることを確認した。

ILD-CMP に対してはセリア入り LHA 研磨パッドと水の組合せで CMP の実施が可能であると事が判明した。また、STI-CMP においてもセリア入り LHA 研磨パッドと水の組合せが良好であることが判明した。

今後は LHA 研磨パッドを用いてデバイスウェーハの研磨試験を行い、ディッシング・エロージョンの程度を確認する必要がある。これらの項目をクリアすれば LHA 研磨パッドは環境に優しい CMP を実現することになるであろう。

参考文献

- 1) 土肥俊郎：詳細半導体 CMP 技術，工業調査会。
- 2) 佐々木善章，青山英樹，稲崎一郎，柴谷博志：CMP によるシリコンウェーハの平坦化に関する研究，日本機械学会論文集（C 編），**68**，10(2002)，3108-3114。
- 3) 辻村学，松尾尚典，檜山浩國，太田正廣：STI プロセスに及ぼす CMP 平坦化性能の解析，精密工学会誌，**67**，8(2001)，1289。
- 4) 安部直樹，大脇良文：CMP 廃水の処理・リサイクルの現状と今後の課題，砥粒加工学会誌，**43**，12(1999)，24。
- 5) L. M. Cook: Chemical processes in polishing, *J. Non-Cryst. Solids*, **120**, (1990) 152-171.
- 6) 杉本文利，鉾宏真，有本由弘，伊藤隆司：酸化膜 CMP におけるウェーハ温度の in situ モニタリング，信学技報 SDM94-76, 8(1994), 1.

第6章 キレート樹脂砥粒（セラミックスナノ粒子）内包 研磨パッドの Cu-CMP への応用

6.1 緒言

ますます高密度化が進む半導体デバイスの配線が $0.18\mu\text{m}$ 以細になりつつある現在、配線素材は Al から抵抗の低い Cu に移りつつある。これに伴って、配線を作る CMP であるメタル CMP も Cu-CMP に徐々に移行しつつある。Cu-CMP は図 6.1 に示すように行われ、バリアメタルをストッパー膜として Cu を研磨するため、ディッシング無く正常に研磨するためには Cu に対する高い選択研磨性が必要である。また、機械的作用が強くなりすぎるとエロージョンなどを起こしやすい。このため、シリコン酸化膜の CMP より化学的な作用が必要であり¹⁾、化学作用の強い研磨液を供給する必要がある。この化学作用の強い研磨液は廃棄物処理される際に環境への負荷が大きく、出来るだけ使用しないことが望ましい。これらの事に対応して砥粒レススラリー研磨など環境に優しい新しい試み²⁾、³⁾、⁴⁾も始まっているがまだ性能的に安定したものとなっていない。

シリコン酸化膜の CMP については第5章で述べたように LHA 研磨パッドの適用が可能であることが明らかになったが、Cu-CMP に LHA 研磨パッドを用いても外部から化学作用の強い研磨液を供給するため環境に優しい研磨加工とはならない。

本章では、第3章で金属の超微細化工（テクスチャリング加工）においてキレート基が有効であることが判明しているため、砥粒内包研磨パッドの樹脂母材にキレート剤を固定し研磨パッドに接した部分のみを優先的に研磨する砥粒内包キレート樹脂研磨パッド（AC Pad : Involving abrasive grains and chelating resin polishing pad）を試作し、これを用いて化学作用の強い研磨液を使用しない Cu-CMP の可能性を探った。

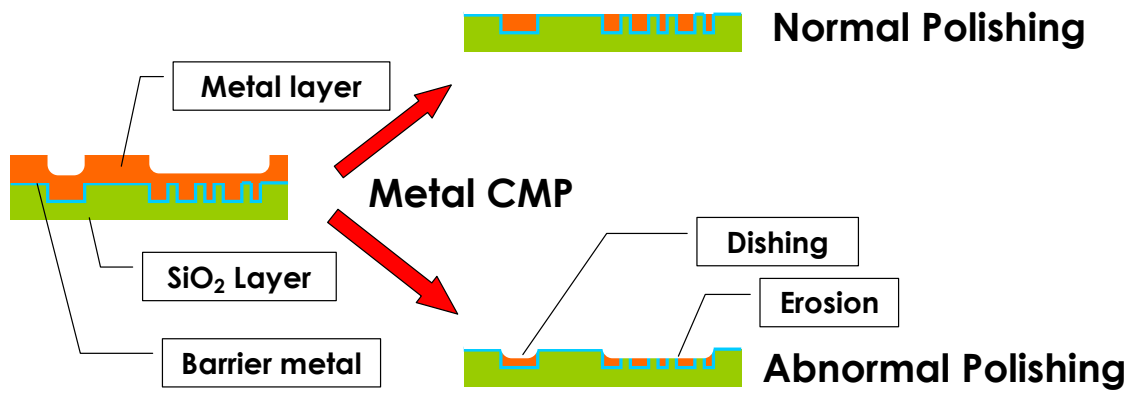


Fig.6.1 CMP process of Metal Layer

6. 2 試験方法

6. 2. 1 研磨パッドの試作

AC Pad は、自然界に存在するアミノ酸でありキレート剤でもあるグリシンをエポキシ系樹脂に結合させ、平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ の球状シリカまたは、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ のアルミナと混合し硬化させ作成した。その組成を表 6.1 に示す。また AC Pad の断面を図 6.2 に示す。いずれの砥粒を内包したパッドの場合も砥粒の形状が明確に判るのは、樹脂母材と砥粒の界面が見えているからである。このことから砥粒が樹脂母材に接着しておらず、遊離しやすい構造になっている事が判る。

6. 2. 2 研磨パッドの Cu^{2+} イオン吸着性確認試験

試作した研磨パッドのキレート基による Cu^{2+} イオンの吸着性を確認するため AC Pad S を塩酸とアンモニア水で pH を調整した Cu^{2+} イオン水 50cm^3 に浸漬し、浸漬前後の重量を測定しその差を吸着量とした。 Cu^{2+} イオン水の温度は 296K に保ったまま 6 時間 (21600s) 浸漬した。

試験に用いたテストピースは AC Pad S を $50\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1\text{mm}$ に加工し、浸漬前は純水に 6 時間浸漬し、その後 333K で 6 時間乾燥したものをを用いた。浸漬後のテストピースは 333K で 6 時間乾燥した。テストピースの重量測定は精密電子天秤を用いて 0.01mg 単位まで計量した。 Cu^{2+} イオン水は Cu^{2+} イオン濃度を $200\text{mol}/\text{m}^3$ に調整し pH1.4, pH2.1, pH3.1, pH3.9, pH7.0, pH8.3, pH9.6 の溶液を用意した。また、試験回数は各 pH につき 5 回ずつ行った。

Table 6.1 Component of Polishing Pad

Polishing Pad	Component
AC Pad S	Silica Abrasive: 37 vol% Bond: 48 vol%(Glycine: 9w% in Bond)
AC Pad A	Alumina Abrasive: 35 vol% Bond: 45 vol%(Glycine: 9w% in Bond)

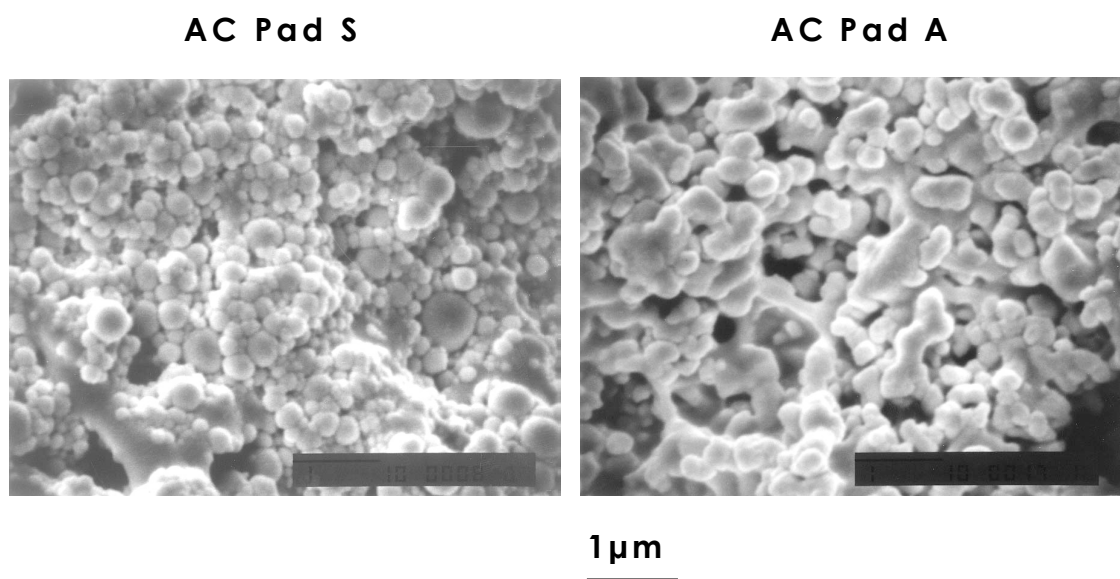


Fig.6.2 SEM micrographs of the polishing pad cross section

6. 2. 3 研磨試験方法

試作した研磨パッドの研磨性能を評価するために、表 6.2 に示す条件で図 6.3 に示す装置を用いて研磨試験を行なった。また、研磨試験を行なう前には表 6.3 に示す条件のもとで、図 6.4 のようにコンディショナを設置し、研磨パッドの表面のコンディショニングを行ない、安定化を図った。研磨試験を行なう際に、プラテンの温度を 300K になるようにチラーを使いコントロールした。

基礎評価試験（第 1 研磨試験）

基礎評価試験として AC Pad に内包されている砥粒をシリカとアルミナで研磨性能がどのように変わるか、また研磨液が純水と過酸化水素水とではどのように異なるかを調査した。また対照として砥粒レス研磨に関する鶴野・土肥らの研究²⁾の Basis reagent を用いた。研磨パッドと研磨液の組合せを表 6.4 に示す。AC Pad に対して研磨液として用いた過酸化水素水は、取り扱い性を考えて対照である Basis reagent の 3mass%より出来るだけ薄くしたかったため 0.5mass%にした。各試験は 1800s 間 5 回ずつ行った。

材料選択性試験（第 2 研磨試験）

ディッシング・エロージョンが無く Cu-CMP が行うことが可能かどうかを検討する目的で第 2 研磨試験として Cu・窒化タンタル膜（バリアメタル）・シリコン酸化膜・シリコン窒化膜・ポリシリコン膜の研磨試験を行い、Cu との選択研磨性を調査した。研磨試験は研磨パッドとして AC Pad S, 研磨液として 0.5mass%の過酸化水素水を用い、表 6.5 に示す材料に対し 600s 間 5 回ずつ行った。

評価方法

研磨レートは各ウェーハの研磨前後の重量を精密電子天秤で 0.01mg の単位まで読み取り、その変化量と密度より厚みの変化を計算し研磨試験 5 回分のデータを平均し研磨レートを導き出した。表面粗さは AFM(Nanopics2100)にて各ウェーハにつき 10 点測定しその平均値を用いた。

Table 6.2 Polishing conditions

Polishing Pad Revolutions	1 s^{-1}
Work piece	Cu wafer ($\phi 100\text{mm}$)
	TaN layer wafer ($\phi 100\text{mm}$)
	SiO_2 layer wafer ($\phi 100\text{mm}$)
	Si_3N_4 layer wafer ($\phi 100\text{mm}$)
	Poly-Si layer wafer ($\phi 100\text{mm}$)
Work Piece Revolutions	1 s^{-1}
Polishing Pressure	9.3 kPa
Fluid Flow	$167 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$
Polishing Time	1800 s, 600 s

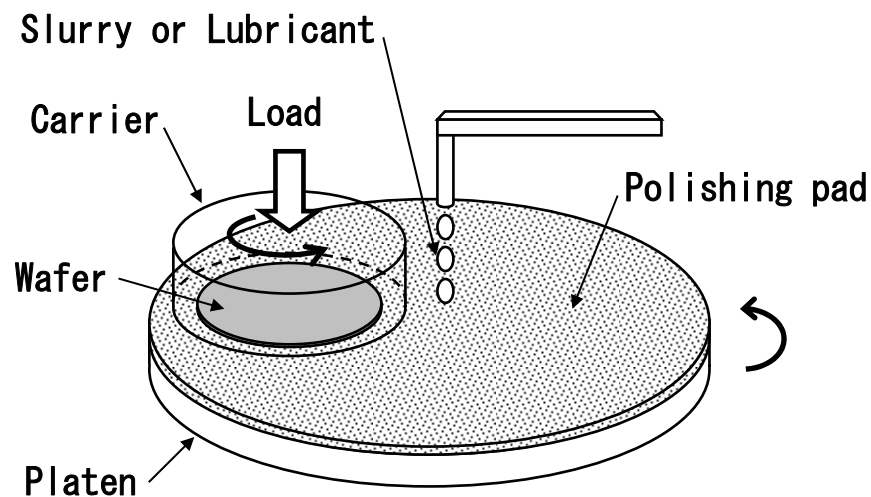


Fig. 6.3 A schematic of the polishing experimental setup

Table 6.3 Conditioning conditions

Polishing Pad Revolutions	1 s^{-1}
Conditioner	Diamond tool $\phi 150\text{mm}$ (Noritake SD100PA6 ; $\phi 20\text{mm} \times 12$)
Conditioner Revolutions	1 s^{-1}
Conditioning Pressure	5.3 kPa
Fluid Flow	$254 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$
Conditioning Time	60 s

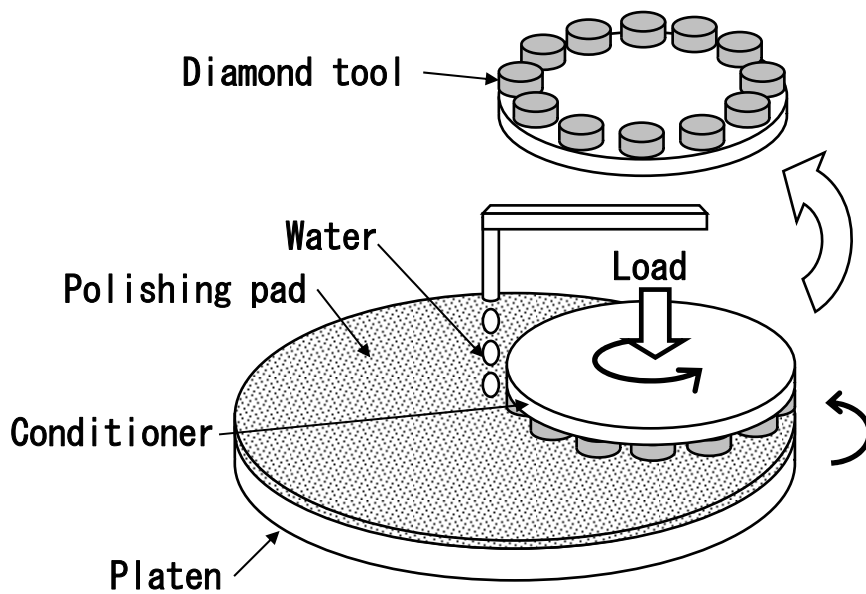


Fig.6.4 A schematic of the conditioning experimental setup

Table 6.4 Polishing Pad and Fluid (the first experiment)

Test No.	Polishing Pad	Polishing Fluid
No.1	IC1000/suba400	Glycine (0.2mass %) + H ₂ O ₂ (3mass %), pH = 6.0
No.2	AC Pad S	H ₂ O, pH = 6.9
No.3	AC Pad S	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %), pH = 6.7
No.4	AC Pad A	H ₂ O, pH = 6.9
No.5	AC Pad A	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %), pH = 6.7

Table 6.5 Polishing Pad Fluid and Work piece

Work piece	Polishing Pad	Polishing Fluid
Cu	AC Pad S	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %)
TaN	AC Pad S	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %)
SiO ₂	AC Pad S	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %)
Si ₃ N ₄	AC Pad S	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %)
Poly-Si	AC Pad S	H ₂ O ₂ Solution (0.5mass %)

6.3 結果と考察

6.3.1 Cu^{2+} イオン吸着性試験

試作した AC Pad のキレート樹脂は図 6.5 のような錯体を作ると予想されるが，一般にキレート樹脂はキレート基が動きやすい状態でないといふと錯体を形成しにくい．このため AC Pad のキレート樹脂が Cu^{2+} イオンを吸着するかどうかを確認するために，pH を変えて Cu^{2+} イオンの吸着性試験を行った．吸着量は AC Pad の重量で割り，単位重量当たりの吸着率に変換した．その結果を図 6.6 に示す．

pH の値が大きくなるにしたがって吸着量が少なくなり，pH7 付近ではほとんど吸着しなくなる．このため，AC Pad に研磨液として水（表 6.4 より pH6.9）を使うとキレート樹脂による Cu^{2+} 吸着効果はほとんど期待できない．これに対し，研磨液として 0.5mass%の過酸化水素水（表 6.4 より pH6.7）を用いた場合，水より若干良くなると考えられる．

6.3.2 基礎評価試験（第1研磨試験）

図 6.7 に研磨量の比較，図 6.8 に研磨レートの比較，図 6.9 に表面粗さの比較，図 6.10 に研磨後の Cu ウェーハの表面状態の AMF 像の比較を示す．図 6.7～6.9 に示されているデータは 5 回実施した試験の平均値である．

研磨量について No.1 は線形的に増加している．これはエッチング効果が強く働いているためと思われる．No.2 と No.4 は共に低い値であり，研磨量の増加もほぼ同じレベルで低い． Cu^{2+} イオンの吸着性試験の結果から考えると No.2 と No.4 は機械的作用のみが働いている状態で研磨が進行したと考えられる．No.3 と No.5 は対照である No.1 より研磨量が多いが，線形的ではなく，徐々に増加量が少なくなっている．これは AC Pad の表面のキレート基が次から次へと錯体を作り徐々に飽和していくことが原因と考えられる．

研磨レートを比較すると No.1 に対して No.2 と No.4 は共に低い値で研磨が進んでいない．これに対し No.3 は No.1 の 4 割程高く，No.5 は No.1 の 2 倍以上高い． Cu^{2+} イオンの吸着性試験の結果のみからは，水より pH が僅かに低い 0.5mass%の過酸化水素水は，これほど研磨

レートが高いとは予想出来ない。図 6.11 に示す標準的な Cu-CMP メカニズムは、水や過酸化水素で Cu 表面に作られた CuO や Cu₂O などの Cu 酸化物が砥粒のより除去され、これを繰り返しながら進むが、AC Pad に対し過酸化水素水を使うと研磨レートが高くなるのは次のようなメカニズムで研磨が進むためと考えられる。図 6.12 のように AC Pad から遊離してきた砥粒により水や過酸化水素で Cu 表面に作られた CuO や Cu₂O などの Cu 酸化物が除去される。出てきた Cu 表面に AC Pad のキレート樹脂が接近し、接触した部分のみ Cu²⁺イオンを吸着し奪い取る。この時、AC Pad のキレート樹脂の表面付近のみカルボニル基により pH の低い状態が作られ、過酸化水素水により Cu の電子が奪われ（酸化還元電位が正になり⁵⁾、⁶⁾）Cu²⁺イオンが出やすい状態になっているものと考えられる。AC Pad と過酸化水素水との組合せの場合、このメカニズムで研磨が進行するのであれば AC Pad に接した部分のみ研磨されることになり、エッチングによるディッシングやエロージョンが少ないことが予想される。

表面粗さについては、対照の No.1 が最も粗く、次いで No.4, No.2 の順に細かくなり、No.3 と No.5 が最も細かくどちらかと言うと No.5 の方がやや細かい。No.1 の研磨メカニズムはグリシンが Cu 表面に吸着し過酸化水素により Cu²⁺イオンが遊離と同時にグリシナト錯体を形成し⁷⁾、研磨パッドによりグリシナト錯体の除去と新たなグリシンを Cu 表面に供給することの繰り返しで成り立っていると考えられる³⁾。このため No.1 の表面はエッチング面となり粗い面となっているものと考えられる。AFM 像からもエッチング面と推察できる。No.2 と No.4 は機械的作用のみが働いていると考えられる。AC Pad から遊離した砥粒によりラップ⁸⁾された Cu 表面となり、No.4 の場合は砥粒がシリカより硬いアルミナであり、また、粒径も 0.6μm とシリカ砥粒より大きいので No.2 より粗くなったものと考えられる。AFM 像からも No.4 が No.2 より大きな単位で変化しているのがうかがわれる。No.3 と No.5 は図 6.12 のように AC Pad に接した部分（Cu 表面化からより突き出た部分）のみ Cu が奪われると考えられるため、表面粗さが細くなるものと考えられる。No.3 と No.5 の AFM 像からは No.5 の方がややうねりが小さいように見受けられるが、No.5 はアルミナ砥粒であるため、より多くの（広い面積の）Cu 酸化膜を除去し、より早くキレート基に接触しやすいためと考えられる。

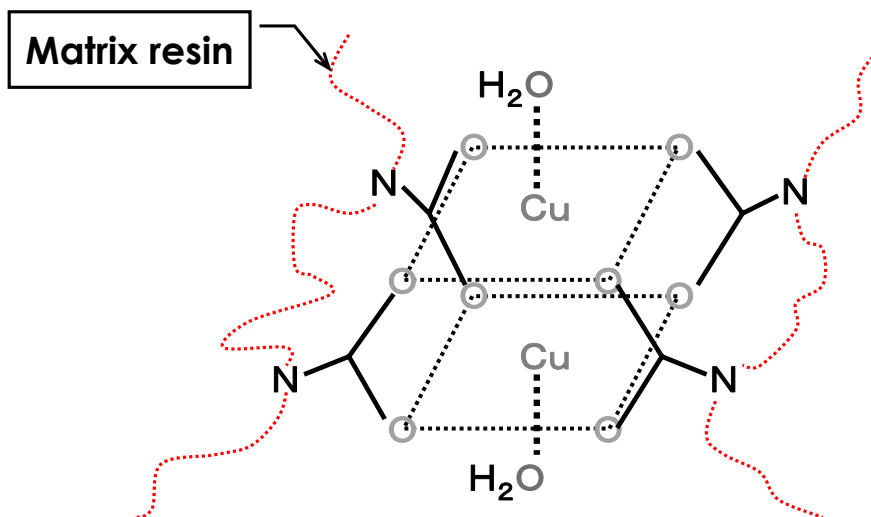


Fig.6.5 Cu complex structure of the chelate resin in AC Pad

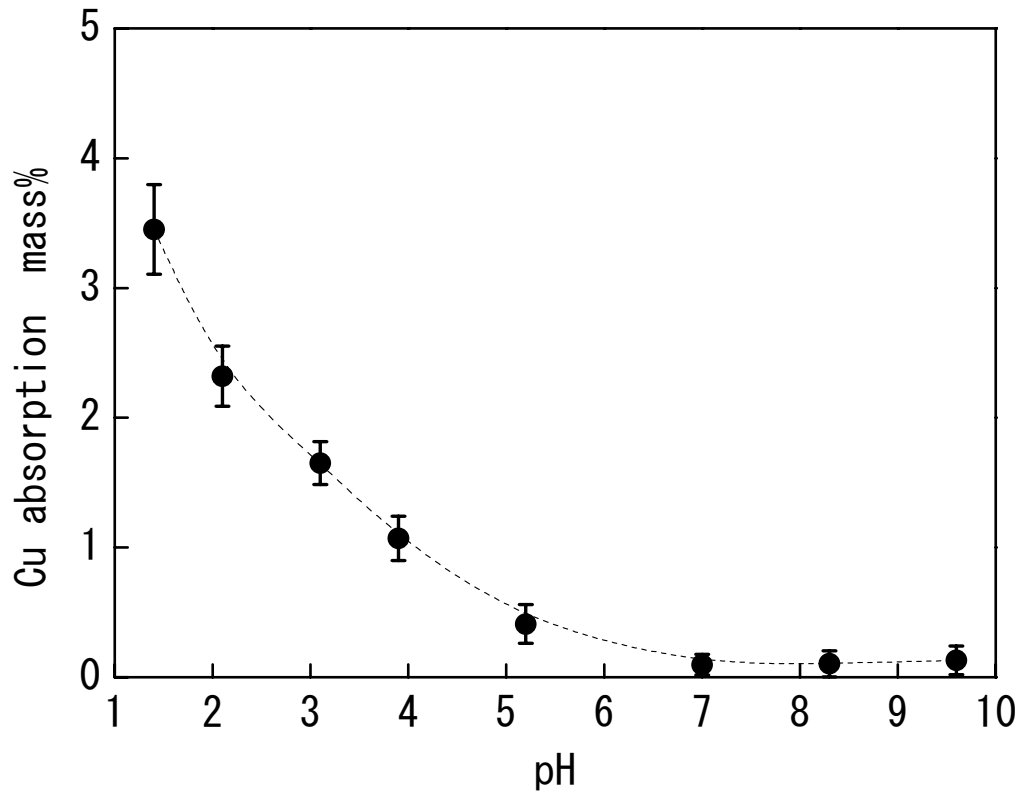


Fig.6.6 Correlation with Cu absorption and pH

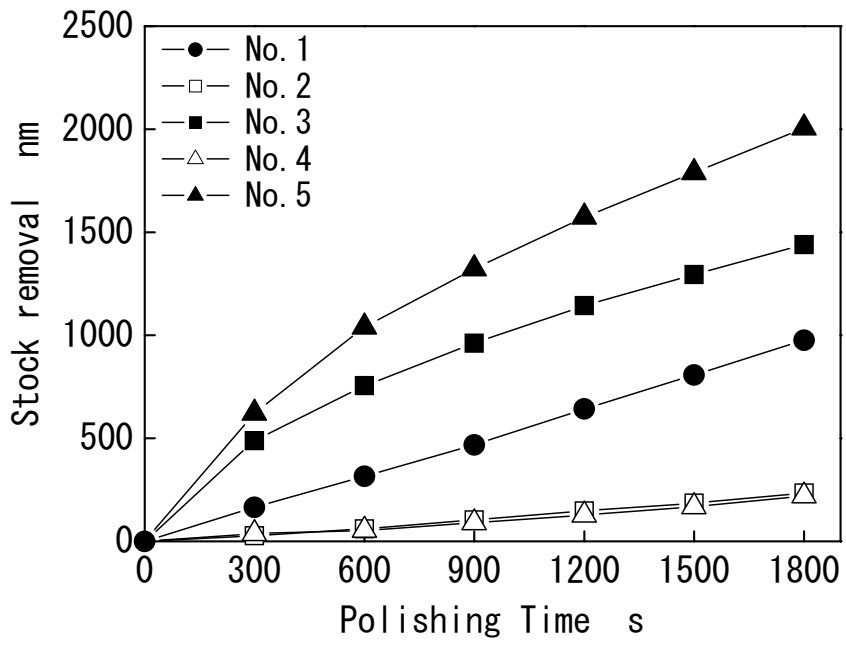


Fig.6.7 Comparison of stock removal

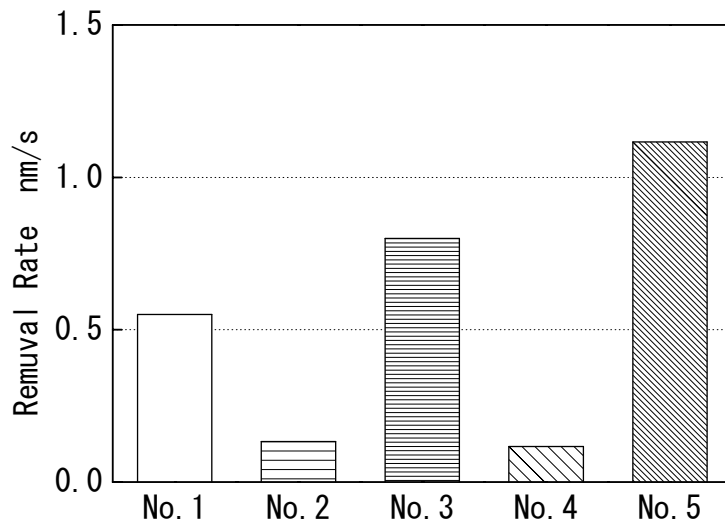


Fig.6.8 Comparison of Removal Rate

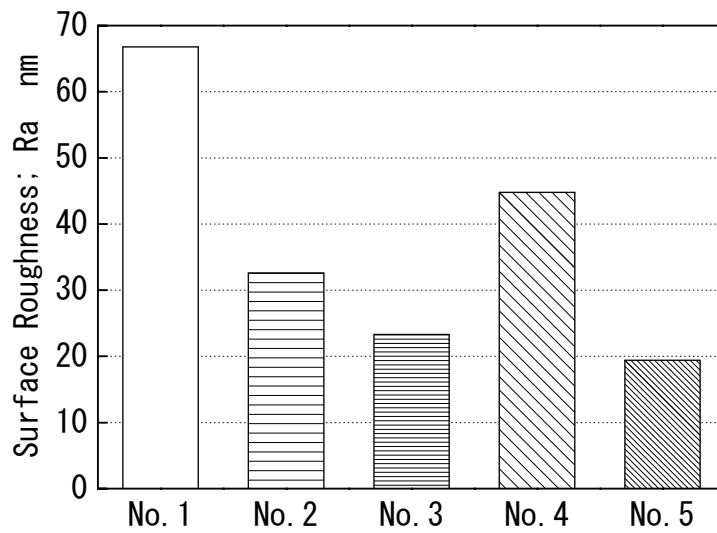


Fig.6.9 Comparison of Surface Roughness

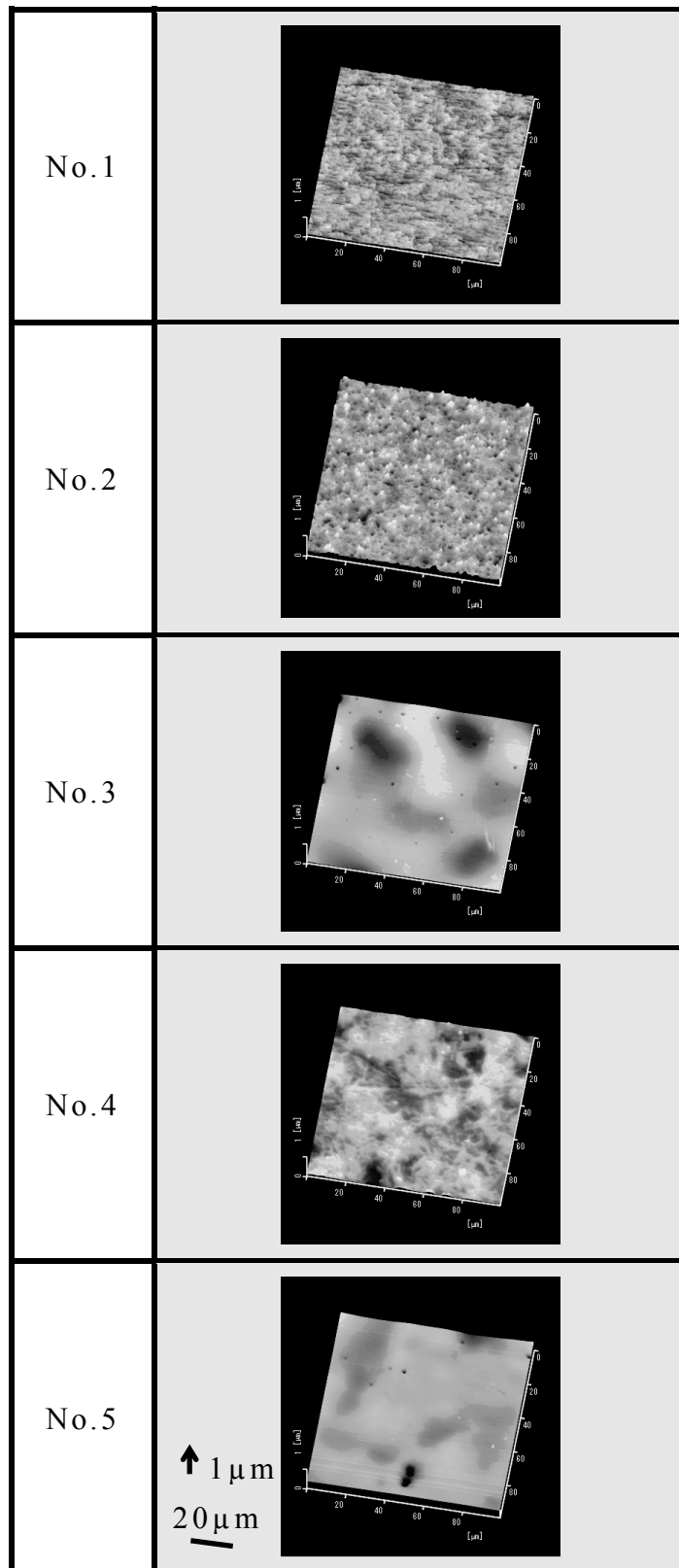


Fig.6.10 Comparison of Cu surface after polishing (AMF)

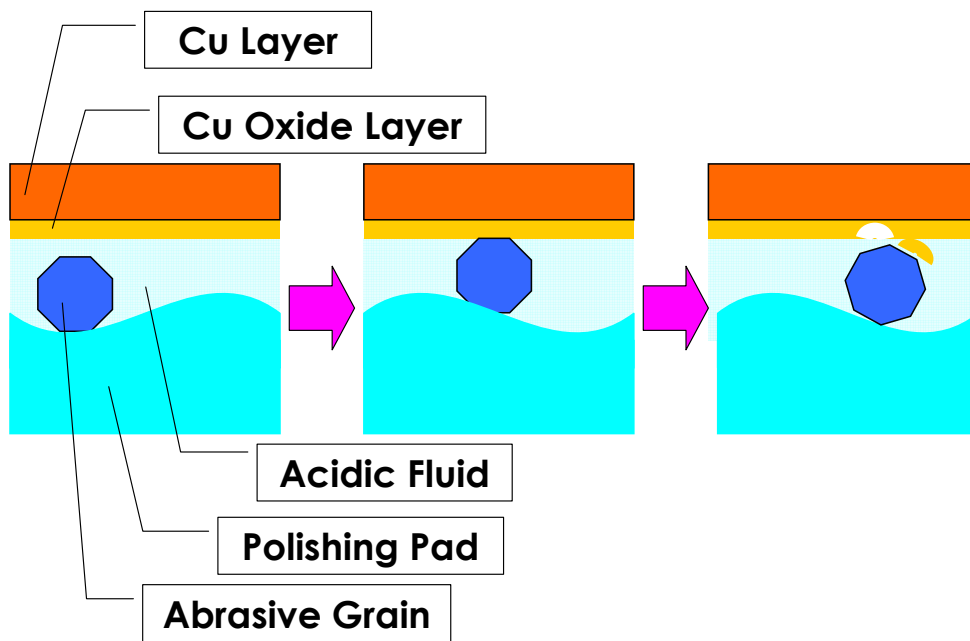


Fig.6.11 Polishing mechanism of Cu-CMP

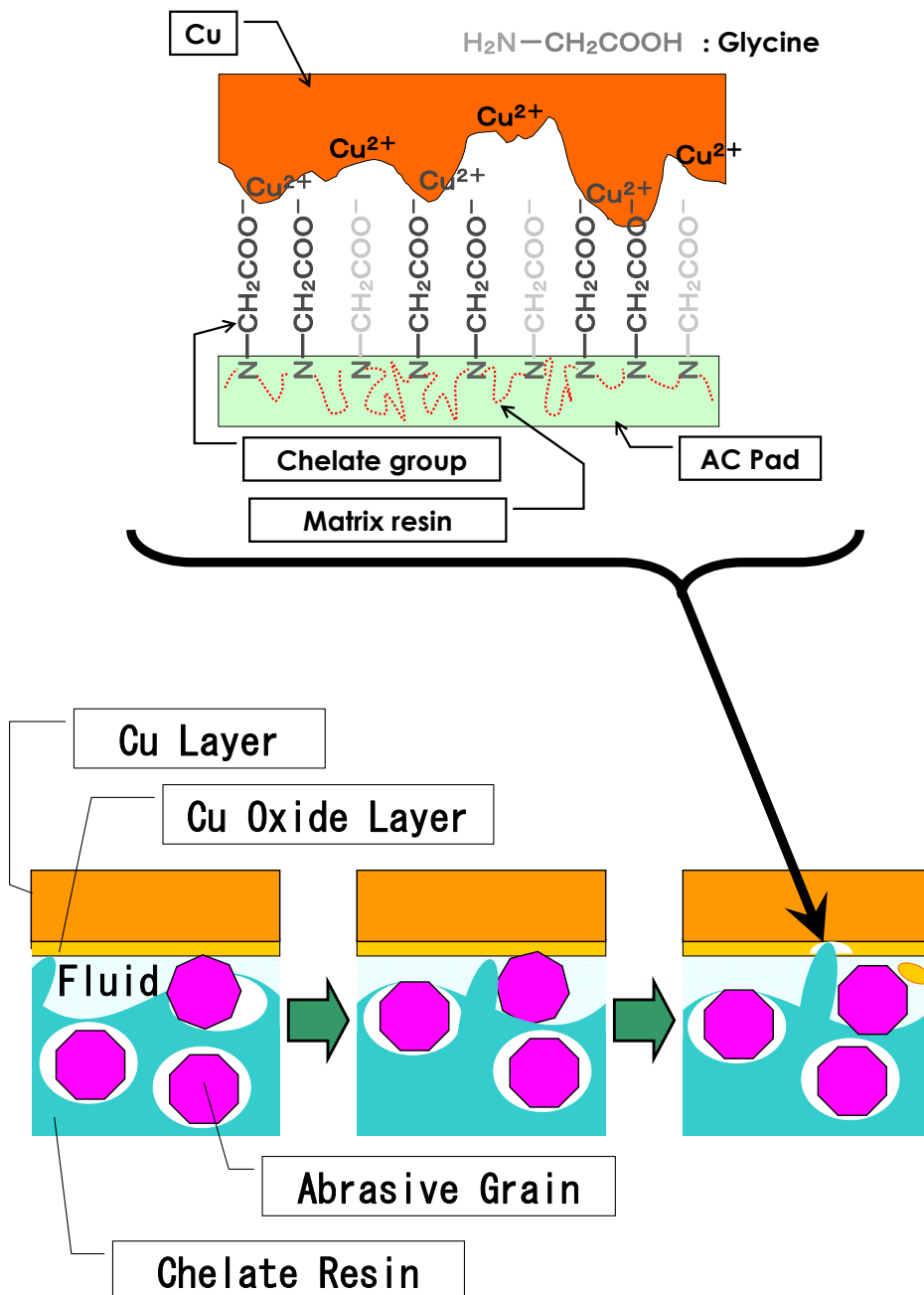
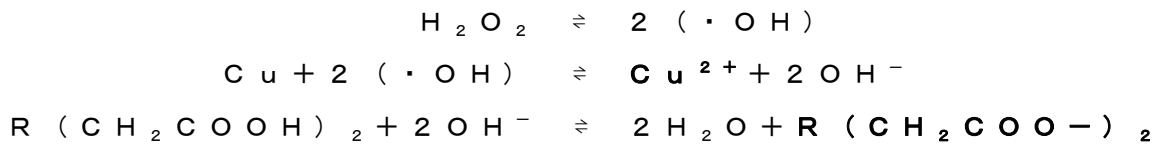


Fig.6.12 Polishing mechanism of AC Pad

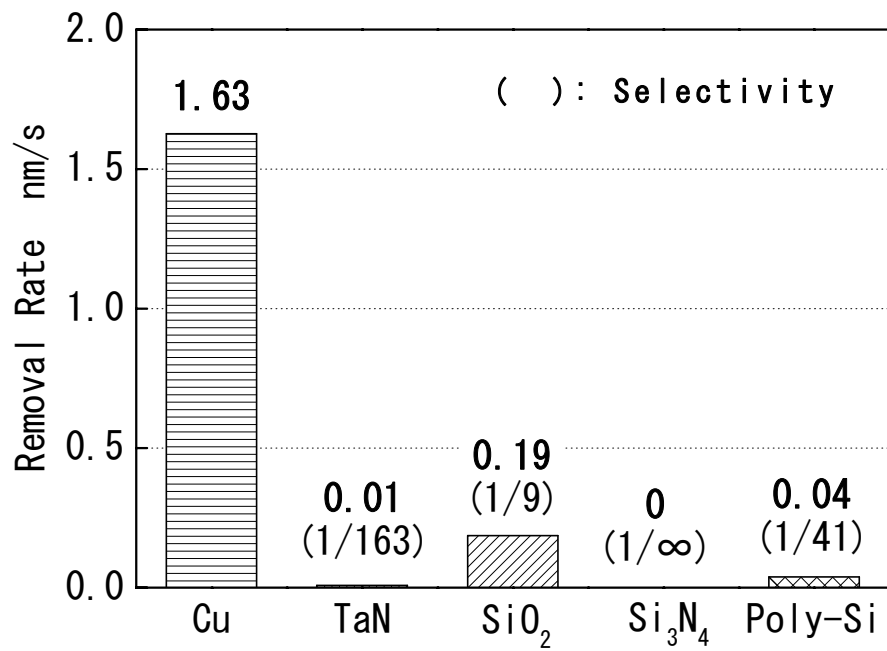


Fig.6.13 Comparison of selective polishing

この様に AC Pad と過酸化水素水との組合せは Cu の研磨に対し大変良好な研磨性能を示す。特にアルミナ砥粒を用いた AC Pad A は対照に対し 2 倍以上の研磨レートを示す。使用した過酸化水素水も 0.5mass% と薄いので環境に対する負荷は小さく取り扱いもしやすい。

6. 3. 3 材料選択性試験（第 2 研磨試験）

Cu に対し良好な研磨性能を示す AC Pad (AC Pad S) と過酸化水素水との組合せで材料の選択性を調査しその試験結果を図 6.13 に示す。

バリアメタルである TaN は Cu に対し 1:163 と高い選択性を示すことから、TaN をストッパー膜として使用する Cu-CMP の特に 1st ポリッシュに適用可能と考えられる。SiO₂ と Cu との選択比は 1:9 とあまり高くないため、SiO₂ を直接ストッパーとして使うとディッシングやエロージョンを起こす可能性がある。Si₃N₄ と Cu との選択比は 1:∞ となり Si₃N₄ はまったく研磨できなかった。

Cu 配線の CMP において Si₃N₄ を研磨する工程や、ストッパー膜として使う工程はあまり考えられないが、今後の CMP において適応の可能性はある。Poly-Si と Cu との選択比は 1:41 で高めの選択比である。Poly-Si も Si₃O₄ の場合と同様に直接 Cu 配線の CMP において CMP にさらされるとことはあまり無いと考えられるが半導体の構成素材である以上、今後の CMP において適応の可能性はあると思われる。

6. 4 結言

本章においては砥粒を内包し、キレート樹脂を用いた AC Pad を提案し、Cu-CMP への適用を考えて Cu に対する研磨性を調査したところ、大変良好な研磨性能を示した。

AC Pad と 0.5mass% という環境負荷の少ない（時間がたつと水と酸素に分解してしまう）過酸化水素水との組合せで Cu に対し高い研磨レートと良好な表面粗さを示し、特にアルミナ砥粒を用いた AC Pad の研磨性能が良好であることが判明した。

また、Cu-CMP においてストッパー膜として使う TaN に対する Cu

の選択研磨性は 1:163 と高く、ディッシングやエロージョンが生じにくい研磨方法であることも判明した。

今後、この研磨方法を実用化するためには実際のデバイスウェーハでの確認試験が必要と考えられる。また、本章の試験においては過酸化水素水を用いたが、環境に対する負荷を更に下げるなら、研磨液として水の供給のみで研磨できるように AC Pad に過酸化水素と同じ機能を持たせることが必要である。

参考文献

- 1) 土肥俊郎：詳細半導体 CMP 技術，工業調査会，261.
- 2) 鵜野真紀子，土肥俊郎，笹川有紀，植木由佳子，古田清敬：砥粒レス・アミノ酸系スラリーによる Cu-CMP 特性，精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(2003)，250.
- 3) M.Hariharaputhiran, J.Zhang, S.Ramarajan, J.J.Keleher, Yuzhuo Li, and S.V.Babu: Hydroxyl Radical Formation in H₂O₂-Amino Acid Mixtures and Chemical Mechanical Polishing of Copper, Journal of Electrochemical Society, **147**, 10 (2000), 3820.
- 4) 大橋直史，山田洋平，小西信博，丸山裕之，大島隆文，山口日出，佐藤明：砥粒フリー研磨剤を用いた Cu-CMP 技術，信学技報 SDM2001-176，11(2001)，13.
- 5) K.OSSEO-ASARE and KAMAL K.MISHRA: Solution Chemical Constraints in the Chemical-Mechanical Polishing of Copper: Aqueous Stability Diagrams for the Cu-H₂O and Cu-NH₃-H₂O Systems, Journal of Electronic Materials, **25**,10 (1996), 1599.
- 6) J.M.Steigerwald, D.J.Duquette, S.P.Muraka, and R.J.Gutmann: Electrochemical Potential Measurements during the Chemical-Mechanical Polishing of Copper Thin Films, Journal of Electrochemical Society, **142**, 7 (1995), 2379.
- 7) プラナリゼーション加工／CMP 応用技術専門委員会編：CMP 用語辞典，精密工学会，38.
- 8) 砥粒加工学会編：切削・研削・研磨用語辞典，工業調査会，232.

第 7 章 結論

本研究は、廃棄物が少なく環境循環に適した新しい循環型研磨システムの構築を最終目標とし、研磨方式による新しい研磨工具の開発により、研磨加工の高能率化、高品位化、低廃棄物化を目指して実施したものである。以下に各章で得られた結果を記述する。

第 1 章では、従来型研磨加工の問題点、特に廃棄物の処理コストが大きな問題であることを指摘し、その解決手法の一つに固定砥粒工具（砥粒内包型工具）を用いる方法があり、様々な試みがなされているが実用化に至っていない現状を述べた。さらに、本研究の目的は、砥粒内包研磨工具をベースとした新しい研磨工具を開発し、それを評価検討することであることを示し、その意義を述べた。

第 2 章では、脂肪酸塩（特にステアリン酸カリウムが有効）をセラミアスラリーに加える事により研磨性能が向上する事を確認した。更にこれは、スラリー中の脂肪酸塩の結晶（液晶）が砥粒の動きを抑制（拘束）するというメカニズムによるものであることを明らかにした。これを基にして、針状もしくは繊維状の脂肪酸塩の結晶を隙間材として添加した ISM 研磨スラリーを提案した。

第 3 章では、アルミニウムに Ni-P メッキを施したアルミディスクのテープテクスチャリング用加工液の改良の検討を行った。潤滑剤としてはラウリン酸をアルカリ液に溶かしたものが、製造コストに大きくかわる加工能率の向上に寄与することが判明した。添加剤としては、テクスチャリング加工液にキレート剤を混入することにより、加工能率をあまり落とさずに表面品質を向上させることが可能であることを確認した。また、砥粒濃度の最適化、砥粒の改質により更に表面品質が向上することも確認した。

第 4 章では、第 2 章の結果から、良好な表面粗さと高い研磨レートとを両立させるためには、砥粒を遊離砥粒研磨に近い作用をさせながら砥粒を保持（拘束）する必要があると考え、砥粒を完全に保持しない砥粒緩内包(LHA: Loose Held Abrasive)構造の研磨パッドである LHA 研磨パッドを考案した。その有効性について検討を行なった結果、シリコンウェーハの研磨において LHA 研磨パッドは遊離砥粒研磨並みの研磨レートと表面粗さとを両立する研磨パッドであることを確認した。また LHA 研磨パッドの砥粒の使用量は遊離砥粒研磨に

比べて約 200 分の 1 から 1 万分の 1 と少なく，研磨時の廃棄物を大幅に削減できることを確認し，LHA 研磨パッドを用いれば環境に負荷の少ない研磨システムの構築が可能となることを証明した。

第 5 章では，第 4 章で提案した砥粒緩内包 (LHA: Loose Held Abrasive) 構造の LHA 研磨パッドを化学的機械的研磨 (CMP: Chemical Mechanical Polishing)，特に層間絶縁膜 (ILD: Inter Layer Dielectrics) CMP (ILD-CMP) に適応可能かどうか調査し，また，素子間絶縁膜 (STI: Shallow Trench Isolation) CMP (STI-CMP) にも適応可能かどうかを検討した。その結果シリコン酸化膜の CMP において LHA 研磨パッドは遊離砥粒以上の研磨レートと面内均質性を両立し，シリコン酸化膜に対する選択研磨性も遊離砥粒研磨以上であることを確認した。ILD-CMP に対してはセリア入り LHA 研磨パッドと水の組合せで CMP の実施が可能であることが判明した。また，STI-CMP においてもセリア入り LHA 研磨パッドと水の組合せが良好であることが判明した。

第 6 章では，第 3 章において金属の超微細化工（テクスチャリング加工）に対してキレート剤が有効であることが判明しているため，砥粒内包研磨パッドの樹脂母材にキレート剤を固定し（化学結合し）研磨パッドに接した部分のみを優先的に研磨する砥粒内包キレート樹脂研磨パッド (AC Pad : Involving abrasive grains and chelating resin polishing pad) を提案した。これを用いることにより化学作用の強い（環境負荷の大きい）研磨液を使用しない Cu-CMP の可能性を探ったところ，AC Pad と 0.5mass% という低濃度の（環境負荷の少ない）過酸化水素水との組合せは Cu に対し高い研磨レートと良好な表面粗さを示し，特にアルミナ砥粒を用いた AC Pad の研磨性能が良好であることが判明した。また，Cu-CMP においてストッパー膜として使うバリアメタルである TaN に対する Cu の選択研磨性は 1:163 と高く，ディッシングやエロージョンが生じにくい研磨方法であることも判明した。

最後に本研究で得られた成果と意義をまとめる。

- 【1】世界で初めてシリコンウェーハに対して実用レベルの性能を発揮する砥粒内包研磨パッドを開発し，砥粒内包研磨工具による最終研磨への道を開いた。
- 【2】シリコン酸化膜のCMPに砥粒内包研磨工具が適応出来ることを示した。
- 【3】Cu-CMPに対して砥粒（機械的作用）とキレート（化学的作用）とを内包（固定）した研磨工具を世界で初めて開発し，これを用いた新しい研磨方法の可能性を明らかにした。
- 【4】これらの新しい研磨工具と研磨方法により廃棄物が圧倒的に少ない研磨加工が実現し，研磨加工を多用する電子・半導体・光学産業の環境循環に適応した低環境負荷産業への移行が可能となる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり，格別なご指導，ご鞭撻賜りました名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻の亀山哲也教授に心より深く感謝します．

さらに，本論文の完成に際し，貴重なご助言を賜るとともに，ご便宜を図っていただきました名古屋工業大学大学院物質工学専攻の淡路英夫教授，小澤正邦教授，中京大学生命システム工学部の野浪亨教授ならびに名古屋工業大学大学院都市循環システム工学専攻連携講座の諸先生方に厚く御礼申し上げます．

また，本研究を進めるにあたりご協力いただきました株式会社ノリタケカンパニーリミテドの石崎順二氏，山田篤氏をはじめとするSDP4の方々ならびに協同油脂株式会社の佐々木節夫氏に感謝の意を表します．

最後に博士後期課程への入学を許可していただきました株式会社ノリタケカンパニーリミテドの佐藤充宏常務ならびに株式会社ノリタケボンデッドアブレーションの山口幸男取締役，格段の便宜を図っていただきました株式会社ノリタケカンパニーリミテドSDP4の永田滉部長をはじめとするノリタケグループの方々の寛大なるご配慮および理解なくして本論文の完成はならなかったことを記すとともに，ご協力ご支援に深く感謝いたします．

発表論文一覧

本論文の成果は以下のように発表した。

第2章

- 1) 隙間材入りガラスディスク研磨スラリーの開発－脂肪酸塩の研磨性能に対する効果－：佐藤誠，亀山哲也，野浪亨，佐々木節夫，精密工学会誌論文集，2004年9月6日受付，2005年掲載予定。

第3章

- 1) アルミディスク用テープテクスチャリング加工液と加工性能：佐藤誠，亀山哲也，野浪亨，砥粒加工学会誌，2004年11月12日受付。
- 2) アルミディスク用テクスチャリング加工液と加工性能の関連：佐藤誠，野浪亨，第2回21世紀連合シンポジウム－科学技術と人間－論文集，11(2003)。

第4章

- 1) Polishing Pad with Loose Held Abrasive Structure: M. Sato, T.Nonami, J.Ishizaki, Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, 112 [5], S1341-S1346 (2004).
- 2) Development of Environment-Friendly Polishing Pad: M.Sato, T.Nonami, J.Ishizaki, the 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies Abstract Book, (20I-P-22), P277.
- 3) 砥粒内包研磨パッドの開発：佐藤誠，野浪亨，山口幸男，石崎順二，兼岩利枝，2002年精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，P412.

第5章

- 1) LHA研磨パッドによるシリコン酸化膜の研磨：佐藤誠，亀

山哲也，野浪亨，精密工学会誌論文集，投稿中。

- 2) 砥粒内包研磨パッドの開発(2)：佐藤誠，野浪亨，左光大和，石崎順二，兼岩利枝，2003年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集，P259.

第6章

- 1) Polishing of Copper on Involving abrasive grains and chelating resin polishing pad: M. Sato, T. Kameyama, T. Nonami, This paper will be contribute to Journal of the International Precision Engineering and Nanotechnology.
- 2) 砥粒内包研磨パッドによる Cu の研磨：佐藤誠，野浪亨，石崎順二，2003年精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，P274.
- 3) 砥粒内包研磨パッドによる Cu の研磨：佐藤誠，野浪亨，2004年精密工学会春季大会学術講演会講演論文集，P957.