

ガラス CMP 過程におけるファインバブルによる水和層形成

静岡大学 ○望月 想太 ◎須田 聖一

要旨

ファインバブルによる化学機械研磨の発現の可能性を検討した。コロイダルシリカによるガラス研磨時の化学研磨機能の発現は、剪断応力印加による水和層の形成であると考えられ、その電荷移動反応は研磨時の電位変化によって検出することができる。そこで、コロイダルシリカの代わりにファインバブルを用いた際の電位変化を計測した。その結果、明らかな電位変化がみられ、ファインバブルにより水和層の形成が生じることがわかった。

1. 緒言

ガラスやパワー半導体をはじめとする半導体基材を超平滑に加工するプロセスとして化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) は広く利用されており、その化学的作用により原子レベルの超精密な加工を実現している。ガラスの CMP の化学的作用は、ガラス表面と研磨材との間の酸化還元反応によって引き起こされること、この化学的作用の定量的解析として電荷移動反応に基づく電位変化として捉えられることをこれまでに明らかにした。例えば、コロイダルシリカのモデル材として熱酸化シリコンを用いてガラス研磨時の電位変化を調べた結果以下のように考察している。剪断応力印加によってコロイダルシリカ表面の OH 基に起因する電荷がガラス表面に供給される。この供給される電荷によって電荷移動反応が生じ、水和層となる Si-OH-Si が生成する。

化学研磨のもとが研磨材表面の OH 基の密度に起因するのであれば、同様に多くの OH 基構造を表面に有するファインバブルについても化学研磨の発現に至るのではと考えた。ファインバブルは固体ではなく水溶液とガスの界面であるため、従来の研磨材では懸念されるスクラッチの発生だけでなく、洗浄過程も大幅に低減できることが期待できる。そこで、ファインバブル水中でガラスを研磨した時の電位を計測し、CMP におけるファインバブルの化学効果を検討することを試みた。

2. 実験方法

まず、ファインバブルの安定性について、レーザー光を照射したときに生じる散乱光からファインバブルの状態を半定量的に計測する装置を自作し、ファインバブル作製条件について最適化を試みた。市販のファインバブル発生装置 (アキモク鉄工) を用いて、超純水中にファインバブルを生成させた。導入した気体は空気とし、気体の流量は 0.1 L/min とした。ファインバブル水を発生装置に循環させることによって、ファインバブルの状態を変化させた。循環させる時間は、30~120 min の間で検討した。さらに、スラリー溶液を想定して 0.05 M の NH_4NO_3 水溶液を用意し、同条件でファインバブル水を発生させた。これらの超純水及び NH_4NO_3 水溶液からなるファインバブル水の長期安定性について、赤色レーザー光を照射したときの散乱強度から評価した。

研磨用のスラリー溶液として、上で最適化したファインバブルを含む NH_4NO_3 水溶液を用いた。P 型 Si を化学研磨特性に乏しい固定砥粒として用い、研磨対象材としてはソーダライムガラスを用いた。P 型 Si と上記ガラスを NH_4NO_3 水溶液あるいはファインバブルを含む NH_4NO_3 水溶液に浸し、一定の荷重 (10 gf/cm^2) を印加した。一定時間保持した後、p 型 Si を 9rpm で 4 h 回転させることによって研磨過程を模擬した。この研磨過程の電位変化をポテンショガルバノスタットで計測した。

3. 結果と考察

超純水及び NH_4NO_3 水溶液から得られたファインバブルのチンダル現象に由来する散乱光は、溶液循環の時間を長くした方がファインバブルの濃度が高くなる傾向が見られた。そこで、以下の電位計測としては、ファインバブル製造における溶液循環を 120 min に固定した。次にスラリー溶液について検討した。実際の CMP のスラリー溶液には、多くのイオンを含む場合が多い。そこで、スラリー溶液を希釈 NH_4NO_3 水溶液として、この水溶液におけるファインバブルの寿命について、超純水と比較した。その結果、超純水をベースとしたファインバブル水では、11 週間後でも高濃度のファインバブルが残存しているが、 NH_4NO_3 水溶液では、生成後約 2 週間でファインバブルが消失していくことがわ

かった。ファインバブルの安定性は、バブルの表面電荷の安定性が重要であることから、溶液の導電性に大きく影響することがわかった。以上の結果から、研磨過程の電位計測においては、ファインバブル生成後 1 週間程度のファインバブル水を用いた。

Fig. 1 にファインバブルの有無による研磨過程の電位変化を調べた。ファインバブルの有無にかかわらず、一定の荷重のもと回転による剪断応力を与えることで、電位が減少し、0.3~0.5 h 程度で一定の値を示した。さらに研磨を停止すると、その電位はある一定の時定数を持つ緩和過程を経て元の電位に戻ることがわかった。このような電位の変化の傾向としてはファインバブルの有無にかかわらず類似していたが、その電位変化は、ファインバブルを含まない溶液では約 0.027 V であるのに対して、ファインバブル水では約 0.355 V と大きな変化量を示した。この電位変化のメカニズムとして、P 型 Si 表面に吸着している低濃度の OH 基に対して、ファインバブルの気液界面に存在する高濃度の OH によって、CMP における電荷移動反応さらに水和層形成が促進されたためと考えられる。

コロイダルシリカによる CMP の発現については、コロイダルシリカ表面の OH 基及びそれから派生する OH^- に由来すると考えられる。それに対して、ファインバブルの OH^- については、固体表面ではなく気液界面に分布している。本結果から、CMP の発現に必要な電荷移動反応は、固体表面の OH 基だけでなく、高濃度に分布した OH^- から直接的に寄与できること、さらに CMP における化学反応については、剪断応力の付与は重要ではあるが、機械的強度の必要性は小さいことがわかった。

4. 結言

ファインバブルを研磨用スラリーとして検討した。その結果、水溶液中に含まれるファインバブルは約 2 週間安定に存在することがわかった。得られたファインバブル水溶液を用いて、研磨過程の電位を計測したところ、ファインバブル含有水溶液では研磨の際に大きく電位が変化することがわかった。この電位変化は、CMP の化学研磨に不可欠な電荷移動反応の発現を示している。ファインバブルによって電荷移動反応が促進されたことから、CMP の発現に必要な電荷移動反応は、固体表面の OH 基だけでなく、気液界面などに高濃度に分布した OH^- から直接的に作用させることができることがわかった。

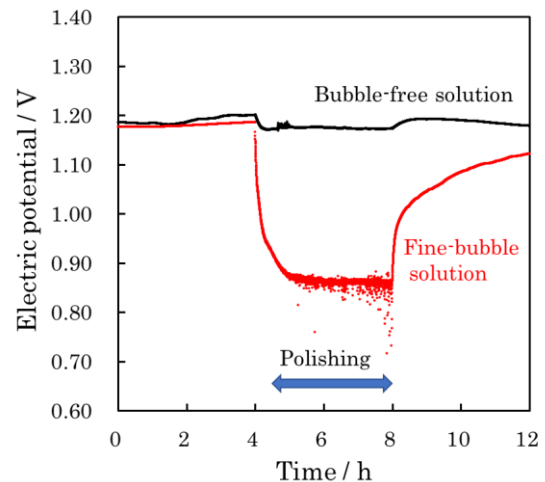


Fig.1. Change in electric potential for bubble-free solution and fine-bubble solutions during polishing.