研究紹介

表面科学 Vol. 22, No. 3, pp. 187−196, 2001

高能率・超平滑化加工法

―軟質粒子によるメカノケミカルポリシング―

安 永 暢 男

東海大学工学部 〒259−1292 神奈川県平塚市北金目 1117

（2000 年 12 月 14 日受理）

High Performance Polishing Method

―Mechanochemical Polishing by Soft Abrasives―

Nobuo YASUNAGA

School of Engineering, Tokai University
1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259−1292

(Received December 14, 2000)

The principle of mechanochemical polishing and examples of the method are described. By using the method we can polish hard and functional materials with the abrasive powders that are mechanically softer than the materials. If the powders supplied are chemically reactive with the materials to be polished, mechanochemical reactions take place at the real contact points. Applications of this method to sapphire, silicon wafer, quartz and silicon carbide are shown.

1. は じ め に

金属やセラミックス表面を平滑化するための研磨加工（ポリシング）は通常，アルミナ砥粒やダイヤモンド微粒子など被加工材料よりも力学的に硬い砥粒を用い，砥粒先端による機械的微小切削作用を利用して行われている。一方，超平滑性と同時に表面の結晶学的無擾乱性とが要求されるシリコンを初めとする最近のエレクトロニクス用高機能結晶材料のポリシングにおいては，超微細砥粒によるナノメータスケールでの機械的除去作用と，エッチング効果を有する加工液による化学的溶去作用とを複合させる形で要求精度を満足させている。例えばシリコンウエハのポリシングはほとんどの場合，シリカ系超微粒子と KOH 水溶液（pH 10.6 前後）との混合スラリーによる「ケミカル・メカニカルポリシング」で実施されているが，デバイスの高集積化に伴うウエハの大口径化と更なる高平坦化が要求されるに至り，このようなアルカリスラリーでは要求精度を満足することが困難になりつつある。これは，平坦度を上げるためには変形しにくい硬質ポリシャ（研磨パッド）が必要となるが，ポリシャを硬くすればシリカ砥粒の引掻き作用に起因するスクラッチが増加して平滑性や無擾乱性の確保が難しくなるからである。

このような困難を解決し，平坦度，平滑度，無擾乱性を同時に満足させ得るポリシング法として注目され始めているのが軟質砥粒によるメカノケミカルポリシング法である。硬質ポリシャを用いても加工変質層を生ずることなく，高い形状精度や表面粗さを実現でき，特に乾式ポリシングでは高い加工能率が得られるなど実用性も高い。さらに環境面で課題の多いケミカルスラリーを使用する必要がないので，21 世紀には必須と予想されるエコポリシング法としても期待の大きい技術といえる。シリコンだけでなく各種高硬度材料への適用が可能であり，現在までに **Table 1** のような実施例が報告されている。

本稿では，メカノケミカルポリシング法の原理と特徴を示し，さらに具体的適用例をいくつか紹介する。

E-mail: yasunaga@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

Table 1 Examples of mechanochemical polishing.

Materials to be worked	Polishers or tools	Abrasives and atmosphere	Researcher
Sapphire substrate	Quartz glass plate	Silica powder etc., dry	N. Yasunaga(ETL)
	Synthetic resin pad	Colloidal silica	Gutsche (Monsanto), Mendel (IBM)
	Cryptomeria board	Heated water vapor	Okutomi (ETL)
Concave sapphire	Hardened steel	Silica powder, dry	K. Noto (Hitachi)
Sintered alumina rod	Silica powder bonded tape, roller pressed		K. Suzuki (Nippon I. T.)
CVD diamond film	Cast iron plate	In hydrogen gas (＞730℃)	M. Yoshikawa (Tokyo I. T.)
Diamond tip edge	CVD SiO_2 film tool	No abrasive, dry	T. Nishiguchi (Hitachi) Edge Technologies
Crystal substrate	Copper plate	Fe_3O_4 powder, dry	N. Yasunaga (ETL)
Si wafer substrate	Bakelite plate	$BaCO_3$ powder, dry	N. Yasunaga (ETL)
	Porous Teflon	$BaCO_3$ powder, KOH solution	K. Hatta (Nippon Steel)
	$CaCO_3$ powder loosely bonded resin disk, dry		K. Kawada (Taiho Ind.)
Ferrite single crystal	Lead or tin plate	Alumina powder, diluted HCl solution	Y. Ochiai (Hitachi)
Polycrystalline Si_3N_4	Bakelite	Fe_2O_3 powder, dry/wet	H. Vora (Honeywell)
	Cr_2O_3 powder bonded resin disk, dry		T. Suga (Tokyo Univ.)
	Cr_2O_3 powder bonded resin stick, low-fr. vibr.		K. Suzuki (Nippon I. T.)
	Cr_2O_3 powder bonded tape, roller pressed		K. Suzuki (Nippon I. T.)
	Noncontact	Fe_2O_3 powder slurry electrophoretic collision	T. Kurobe (Kanazawa Univ.)
Single-crystal SiC Polycrystalline SiC	Cr_2O_3 powder bonded resin disk, dry		T. Suga (Tokyo Univ.)
Polycrystalline ZrO_2	Polyurethane polisher	SiO_2/CeO_2 powder, dry	M. Senba (Fukuoka I. T.)
	SiO_2 powder bonded resin disk, dry		

2．メカノケミカルポリシングの加工原理と特徴

「メカノケミカル」現象とは，「加えられた機械的エネルギーによって誘起される化学反応」と定義されており，粉体の摩砕において常温でも相変態や固相反応が促進される現象を指す[1]。ポリシングにおける砥粒と表面との真実接触点でも同様なメカノケミカル現象が起こることが見出されており，このような現象を利用したポリシング法を「メカノケミカルポリシング」と呼んでいる[2]。すなわちメカノケミカルポリシングとは，**Fig. 1** に示す接触点モデルからもわかるように，「砥粒との接触点局部に加えられた機械的エネルギーにより化学反応が誘起・促進され，その反応生成物が除去されるプロセス」と定義できる。したがって加工能率や加工面性状を規定するのは通常のメカニカルポリシングにおけるような砥粒の形状や大きさあるいは硬さではなく，主として砥粒と表面の接触点における固相反応の容易さであり，力学的に軟質な砥粒でもはるかに硬い材料を加工できるわけである。

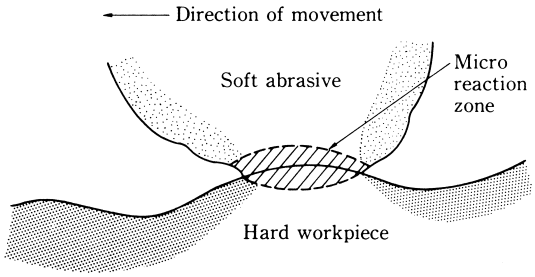


Fig. 1 Mechanochemical polishing model.

要するにメカノケミカルポリシング法とは，力学的に軟質でしかも被加工材料と化学反応を生じる砥粒を用いることを基本とするポリシング法であり，その特徴をまとめると **Fig. 2** のようになる。具体的には

(1) メカノケミカル反応は砥粒とワーク表面の極微小な真実接触点で生ずるもので，したがって加工単位が

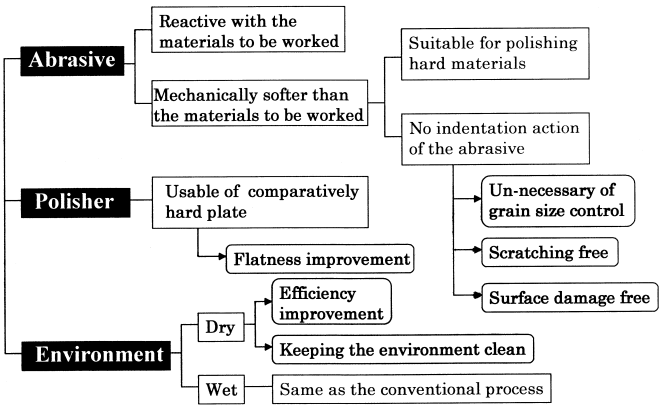


Fig. 2 Specific features of mechanochemical polishing.

小さく，超平滑な鏡面が容易に得られる

(2) 力学的に軟質な砥粒を利用するので，電子材料や高機能セラミックスに多い硬質脆性材料の加工に適する

(3) 特に加工液を供給しない乾式ポリシングでは十分実用的な加工能率が得られる

(4) 真実接触点では軟質な砥粒側が変形するために硬質砥粒のような押込み・引掻き作用が生じず，スクラッチや塑性変形，クラックなどの加工変質層のない無擾乱加工が可能となる

(5) (4) と同じ理由から比較的硬質のポリシャを用いても加工変質層を生ずることがないので，平坦度が高く，エッジ形状のシャープな高精度加工が可能である

などがあげられる。

以上の特徴は，SiO_2 砥粒（ビッカース硬さ Hv 1000 程度）による単結晶サファイヤ（α-Al_2O_3 単結晶；Hv 2000 程度）の加工事例（Fig. 3 および Fig. 4）に明瞭に認められる。**Fig. 3** はサファイヤポリシング表面の光学顕微鏡写真で，左列はサファイヤの 1/2 程度の硬さの SiO_2 砥粒によってメカノケミカルポリシングを行ったサファイヤ表面で，右列はダイヤモンド砥粒によるメカニカルポリシング表面である。また上段はポリシングしたままの表面，下段はそのポリシング表面を熱燐酸によりエッチングした表面である。ダイヤモンド砥粒によるポリシング面がスクラッチ痕で覆われているのに対して，SiO_2 砥粒によるメカノケミカルポリシングでは，石英ガラスのような硬いポリシャを使用してもスクラッチは発生していないことがわかる。これは砥粒が軟質なために押込み・引掻き作用が生じないためである。エッチングを行うと両者の違いはさらに明確で，SiO_2 ポリシング面にはサファイヤバルクに内在する転位欠陥が顕在化して三角形状のエッチピットが現れるが，砥粒の引掻き作用に起因したスクラッチ痕は認められない。

また **Fig. 4** は，サファイヤ試料エッジ部の多重干渉顕微鏡写真で，硬い石英ガラスをポリシャとして SiO_2 砥粒によるメカノケミカルポリシングを行った場合は，ほとんど縁ダレを生じず，高い形状精度が容易に得られることを示している。

なお，ESCA 観察によっても反応生成物の加工表面への残留は検出されておらず，表面清浄度も極めて高いことが認められている。

3．メカノケミカルポリシングの加工メカニズム

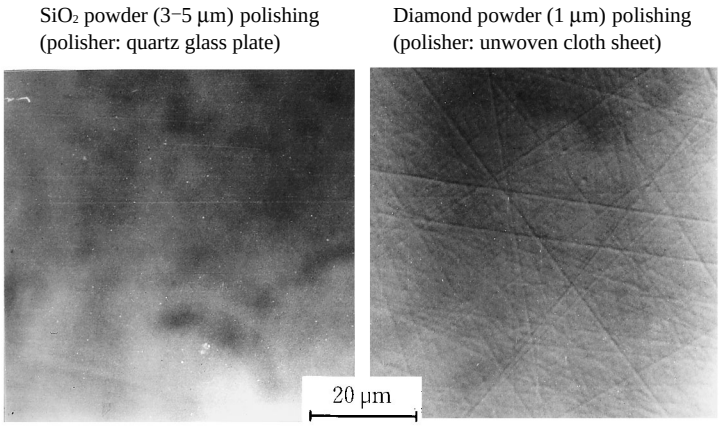
ポリシング界面における固相反応の形態として，

(1) 砥粒と加工物表面との直接的固相反応

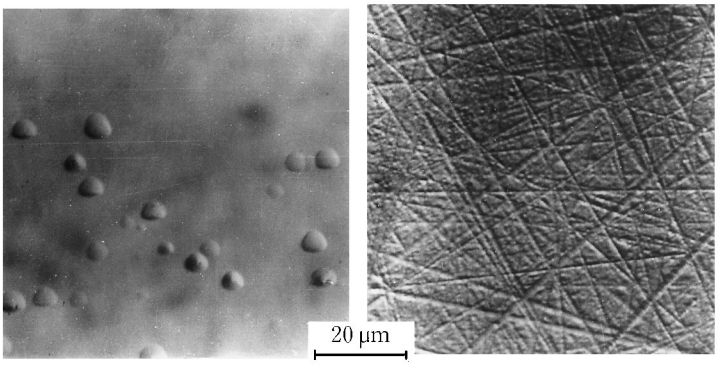
(2) 雰囲気（液体あるいは気体）との反応で生じた表面膜と砥粒との固相反応

(3) 砥粒の触媒作用による雰囲気（液体あるいは気体）との反応促進

などが考えられる。(1) の具体例としては，前項で紹介した SiO_2 砥粒によるサファイヤのポリシングにおける $Al_2O_3+SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \cdot SiO_2$ の反応（高圧下）や，Fe_3O_4 砥粒あるいは MnO_2 砥粒による水晶（SiO_2 単結晶）ポリシングにおける $Fe_3O_4+SiO_2 \rightarrow FeSiO_3$ あるいは $MnO_2+SiO_2 \rightarrow MnSiO_3$（または Mn_2SiO_4）の反応などがあげられる。(2) の代表例は $BaCO_3$ 砥粒によるシリコンウエハポリシングで，第 1 ステップとして $BaCO_3$ がシリコンウエハ表層の酸化を促進し，次いで形成された酸化層と $BaCO_3$ 砥粒との間で $BaCO_3+SiO_2 \rightarrow BaSiO_3+CO_2$ など各種の珪酸バリウム形成反応が起こると考えられている[3]。また (3) については，Cr_2O_3 砥粒による窒化珪素



(a) Polished surfaces



(b) Sapphire surfaces etched with H_3PO_4 at 300 ℃

Fig. 3 Microscopic features of polished sapphire (0001) surfaces.

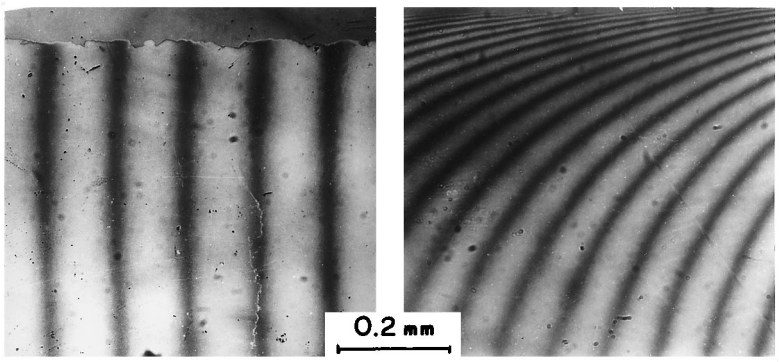


Fig. 4 Multiple interference images of the polished sapphire surfaces.

セラミックスや炭化珪素単結晶のポリシングにおいて Cr_2O_3 砥粒の触媒作用によって Si_3N_4 あるいは SiC 表面が容易に酸化されるというプロセスが想定される[4]。これらの反応生成物は，砥粒に付着したまま取り除かれる

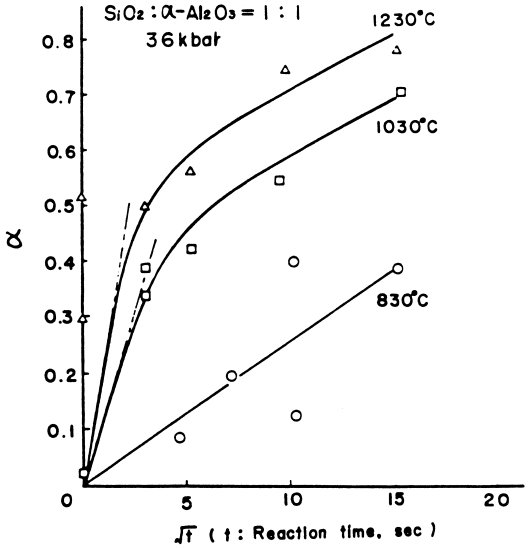


Fig. 5 Proportion α of kyanite formation related to $\sqrt{t}$.
α: proportion of formed kyanite to its full formation.

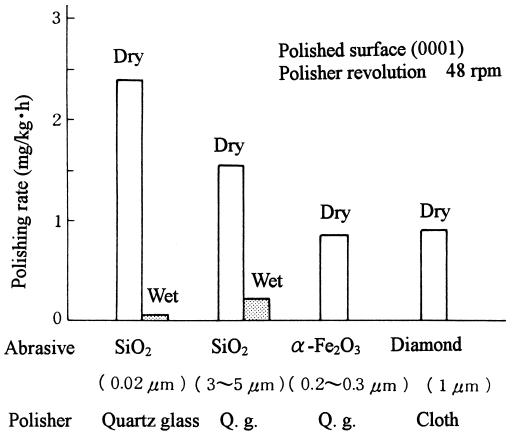


Fig. 6 Polishing rate of sapphire by various abrasive.

か，あるいは介在する砥粒により機械的に除去されて鏡面化が進行するものと推測される。

ところでポリシング中の接触界面で実際に以上のような固相反応が生じ得るかどうかを検証する必要があろう。**Fig. 5** は，SiO_2 砥粒によるサファイヤ（α-Al_2O_3 単結晶）のメカノケミカルポリシングを想定して行った SiO_2（粒径 0.5 μm）と α-Al_2O_3（同 2 μm）の混合粉末の固相反応実験の結果である。ポリシング時の接触界面に生ずると推定される 3.6 GPa の高圧力下で，800 ℃ 以上に加熱したときに生じる反応生成物（カイヤナイト：Al_2O_3-SiO_2 系の高温・高圧安定相）は僅か数秒程度の加熱でもかなりの割合に達していることがわかる。これは摩擦接触におけるような，瞬間的であれ高温・高圧力の発生する真実接触点では，急速に反応が進み短時間で研磨が進行し得ることを示している。

4．メカノケミカルポリシングの加工事例

4. 1 サファイヤ

光学用窓材や電子用基板，特に最近は青色の発光ダイオードや半導体レーザ用基板として高精度・無擾乱加工のニーズが高まっているサファイヤ（α-Al_2O_3 単結晶）は，α-Al_2O_3 が工具としても多用されていることでもわかるように代表的な高硬度材料である。サファイヤに対してメカノケミカル効果を示す砥粒としては SiO_2，MgO，TiO_2，α-Fe_2O_3，Fe_3O_4 などが知られている。

Fig. 3 および Fig. 4 の例に見られるような優れた表面性状をもたらす SiO_2 砥粒は，加工能率に関しても **Fig. 6** のように優れた性能を示しており，実用的なメカノケミカル砥粒といえる。Fig. 6 は，予めラッピングにより粗面化した石英ガラス円板をポリシャとして用い，ポリシャ回転と同時に試料ホルダーも自由回転する形式で行ったサファイヤ（0001）面のポリシング結果の一例で，SiO_2 砥粒が特に乾式（加工液を用いずに砥粒のみを供給）で大きな加工能率を示しており，ダイヤモンドペーストと樹脂系不織布ポリシャを使用したメカニカルポリシングよりも高能率な加工が可能であることがわかる。但し，SiO_2 砥粒の場合，湿式（Fig. 6 では水道水使用）での加工能率が低いのは，水の吸着による表面活性の低下や接触点温度の低下などのために接触点の固相反応速度が低下したことや，湿式で石英ガラスのような硬質ポリシャを用いた場合には砥粒とポリシャとの接触面が粗面ポリシャの凸部のみに限定されて接触面積が減少したことなどが原因と考えられる。また **Table 2** は（1012）面について SiO_2 砥粒によるポリシングを 3 種類のポリシャを用いて行った結果を比較したもので，次のような傾向が見られる。①いずれのポリシャでも湿式よりも乾式の方が加工能率が高い。②ポリシャにより加工能率が異なる。③湿式の場合，同じポリシャであれば純水でも KOH 水溶液でも加工能率に顕著な差は認められない。

4. 2 水晶のメカノケミカルポリシング

水晶ポリシングには一般に CeO_2 砥粒が使用されているが，水晶に対してメカノケミカル効果の期待される新たな砥粒候補としては FeO，Fe_3O_4，MgO，MnO_2，CaO，$Ca(OH)_2$，$CaCO_3$，BaO，ZnO などが考えられるが，これらについてポリシング実験を行った結果，Fe_3O_4 と MnO_2 が十分な可能性をもつことがわかった。**Table 3**

Table 2 Comparison of machining efficiency in mechanochemical polishing of sapphire (1012) surface.

Polisher	Polished depth after 60 min polishing (μm)		
	Wet condition		Dry condition
Unwoven polyurethane	Pure water (pH 5.8)	1.0	15.8
Porous teflon	Pure water (pH 5.8)	3.5, 3.7	5.6, 6.4
	KOH solution (pH 10.7)	3.2	
Quartz glass	Pure water (pH 5.8)	2.6	11.3

Abrasive: SiO_2(0.01 μm), polisher revolution: 50 rpm, polishing pressure: 0.2 MPa.

Table 3 Polishing characteristics of quartz crystal Z face.

Abrasive	Polisher	Environment	Polishing rate ($mg/cm^2 \cdot h$)
Fe_3O_4	Copper	Dry	0.68
	〃	〃	(AT) 0.55
	〃	〃	(BT) 0.49
	Cloth	Dry	1.12
	〃	Wet	0.30
MnO_2	Copper	Dry	0.92
	〃	Wet	0.86
CeO_2	Pitch	Wet	1.33
	Cloth	Wet	1.78

AT, BT: typical crystallographic cut-face.

にポリシング結果の一例を示す。比較のために従来から水晶やガラスの研磨に多用されている CeO_2 砥粒とピッチポリシャの結果をも示す。特に Fe_3O_4 によるポリシング面はエッチングによっても加工変質層の残留は観察されず，優れた加工能率と表面性状を示すことがわかっている。

4. 3 シリコンウエハのメカノケミカルポリシング

シリコンウエハのメカノケミカルポリシングには $BaCO_3$ や $CaCO_3$ 砥粒（いずれもモース硬さ 3〜4）が有効であることが知られている。**Fig. 7** は超微粒 $BaCO_3$ 砥粒（0.1 μm）を用いて 1 次研磨用ポリシャ（ポリエステル繊維にポリウレタン樹脂を含浸させた不織布）上で乾式ポリシングを行ったときの加工量と表面粗さの変化をみた結果で，従来から実生産で使用されているシリカ系スラリー（pH 10.6）による通常の湿式ポリシングに比して，特に加工初期における加工量と表面粗さの改善効果が大きいという明瞭な特徴がみられる[5]。**Fig. 8** はこのときの研磨表面を AFM で観察した結果で，$BaCO_3$ 砥粒による乾式ポリシング表面のほうが従来スラリーによるよりも高い平滑度を与えているがことがわかる。

なお，シリコンウエハのような大量生産品のポリシングでは，遊離砥粒方式の場合，乾式よりも湿式のほうが実用的観点からは有利と考えられる。湿式でのメカノケミカルポリシングには $BaCO_3$ よりも $CaCO_3$ 砥粒のほうが適しており，$CaCO_3$ 砥粒と純水との混合スラリーによる加工量は従来のシリカ系アルカリスラリーよりも若干劣る程度で実用的には十分な加工能率を示している[6]。また従来ポリシャよりも硬質なポリシャ上で従来よりも 2 倍以上の高い加工圧力で加工しても **Fig. 9** に見

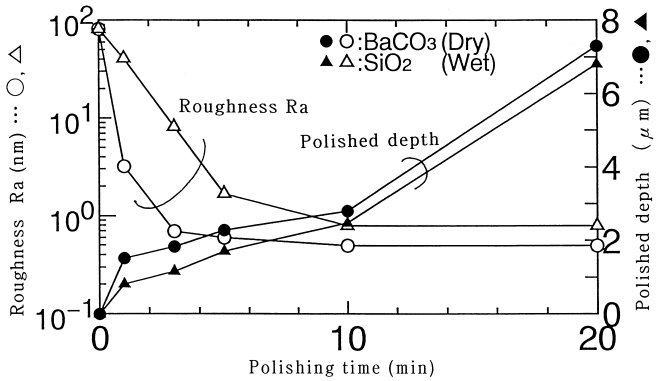
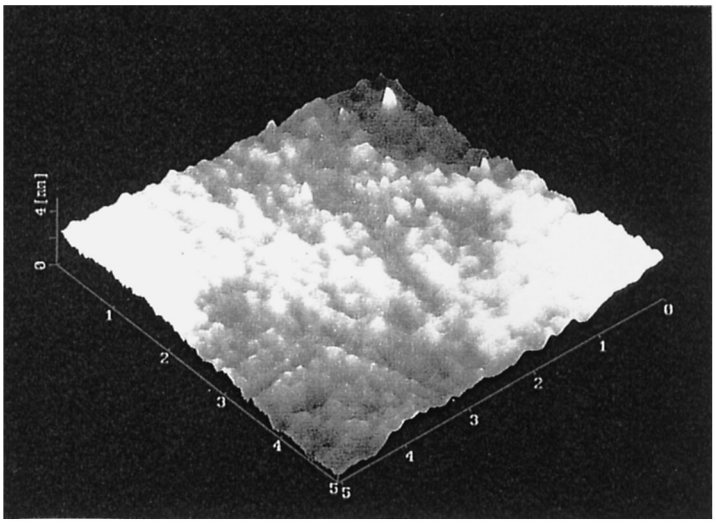
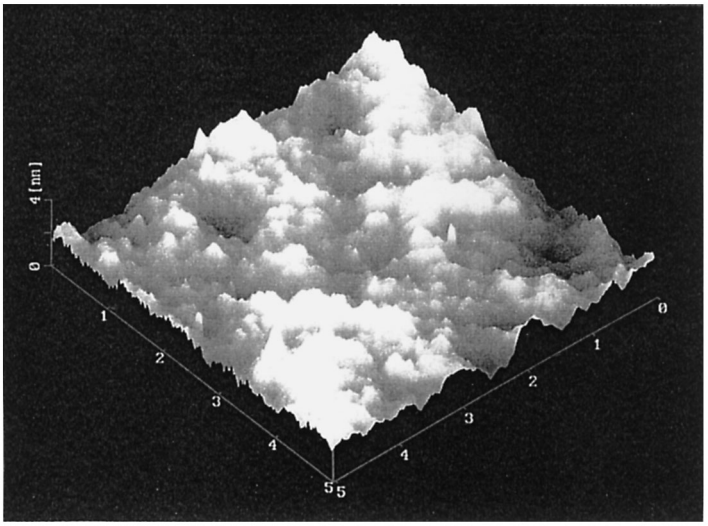


Fig. 7 Polishing characteristics of Si wafers by dry $BaCO_3$ powder compared with silica slurry.



Polished by 0.1 μm $BaCO_3$ powder on dry condition



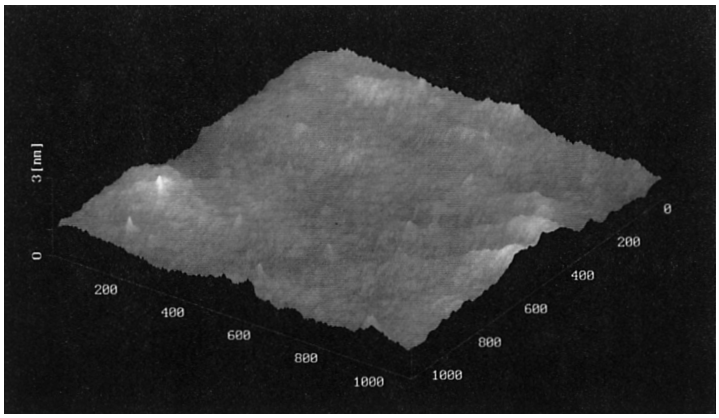
Polished by silica slurry in KOH solution (pH 10.5)

Fig. 8 Comparison of AFM images of the Si wafers polished by dry $BaCO_3$ and silica slurry.

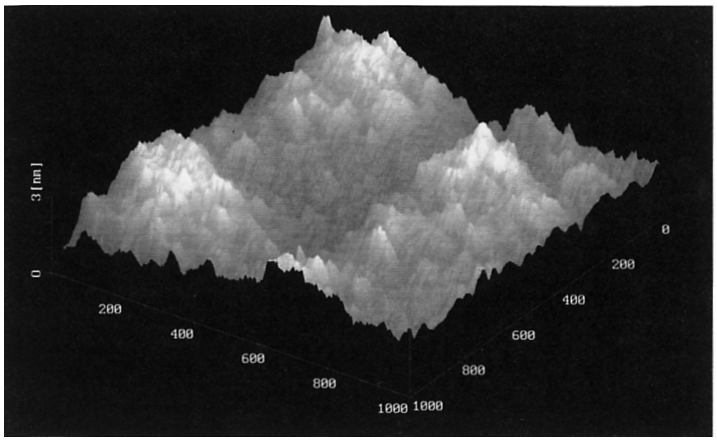
られるように，生産現場で多用されているシリカ系アルカリスラリーよりもはるかに平滑なポリシングが可能である。ポリシャの硬質化は今後のシリコンウエハに対する大口径化・超平坦化の要求に応えるためには必須と予想されており，しかも KOH 水溶液のような高アルカリ性のケミカル液を使用しないエコポリシングが可能となることをも考慮すると今後実用化研究が加速するものと期待される。

5．研磨砥石によるメカノケミカルポリシング

これまで述べてきた遊離砥粒方式のポリシングは，加工能率や加工の安定性には優れているが，大量の砥粒やスラリー，さらには研磨布を消費するために消耗品コストや廃棄スラリーの処理コストも無視できないのが実情である。固定砥粒方式の研磨が可能になれば，消耗品コスト・処理コストを低減できるだけでなく，加工プロセ



10 wt% $CaCO_3$ slurry, 50 kPa



Silica alkali slurry, 15 kPa

Fig. 9 AFM images of Si wafers polished by water-based $CaCO_3$ slurry and alkali silica slurry.

スの自動化や省工程化も期待できる。

筆者らは $BaCO_3$ 砥粒をフェノールなどの樹脂あるいは大豆などの食材パウダーをバインダーとして固定化した低ボンド率(2〜10 wt%)のメカノケミカル砥石(MCP砥石)を開発し，乾式でのシリコンウエハ鏡面加工を可能にしている[7, 8]。フェノール樹脂ボンド $BaCO_3$ 砥石で研磨したシリコンウエハ表面の加工変質層を4結晶法X線回折法で測定したところ，市販ミラーウエハと同レベルの無擾乱性が確保されており，さらに高い平坦度も容易に得られることが確認されている。

SiC単結晶や Si_3N_4 セラミックスにも固定砥粒方式のメカノケミカルポリシングの適用が可能であることを須賀らが見出している[4]。即ち，Cr_2O_3 砥粒をアクリルニトリル樹脂で固定した研磨ディスクを用いることにより極めて高い平滑度でダメージフリーのポリシングができる。特に青色発光ダイオードなどの高機能デバイス材料として期待されるSiC単結晶は，サファイヤよりも硬く(Hv約3000)，しかも常温付近では化学的にも安定なために，従来はダイヤモンドポリシング後にKOHによる高温エッチングを施す必要があったが，Cr_2O_3 砥粒によるメカノケミカルポリシングを適用することで加工の高精度化，高能率化が可能となった。**Fig. 10** はSiC単結晶ポリシング面の表面粗さを比較したもので，Cr_2O_3 MCP砥石によるメカノケミカルポリシング表面(a)は当然ながらスクラッチもなく滑らかであり，従来方式の微粒ダイヤモンドでポリシングした場合(b)よりも良好な表面粗さが得られることを示している。

一方鈴木らは，矩形(5.4×2 mm)の Cr_2O_3 砥石に低周波振動を与える方式の非回転型のポリシング法を開発している[9]。左右方向の振動数百Hz，振幅23 mm，押

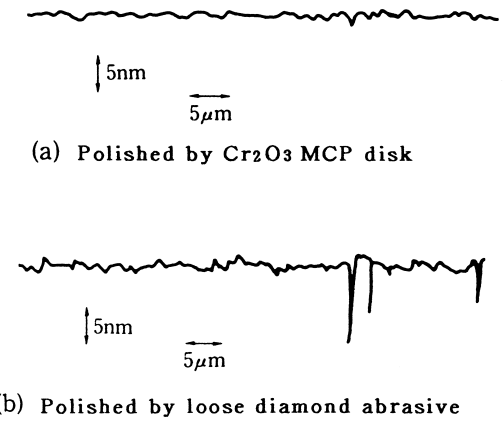


Fig. 10 Comparison of surface roughness of the polished SiC single crystals.

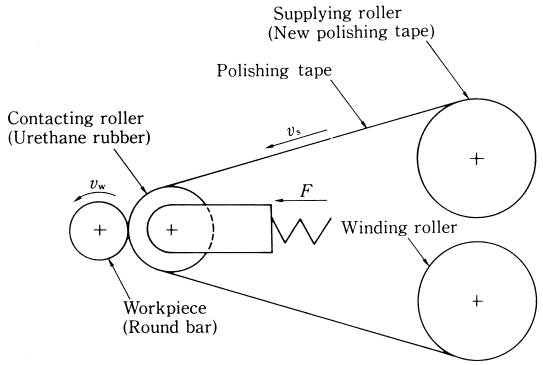


Fig. 11 Schematic diagram of the tape polishing apparatus.

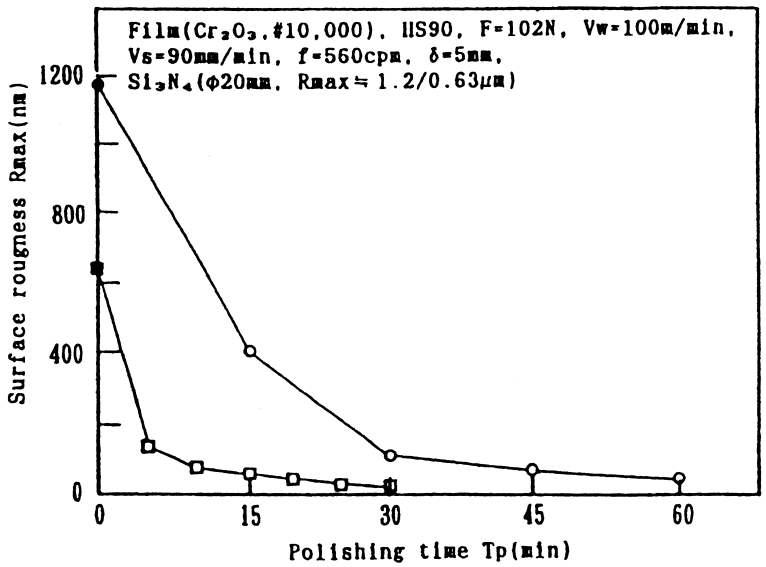


Fig. 12 Roughness change of the Si_3N_4 ceramic rod surface polished by Cr_2O_3 tape.

付け圧力 10 kgf/cm^2 の加工条件で，Si_3N_4 試料がわずか 5〜10 分で鏡面化されることを見出している。この方法では，角穴底隅部や異形内面，局所部分など，任意部位のみの鏡面化も可能となる。

研磨テープ（フィルム）や研磨シートによるメカノケミカルポリシングも試みられている[10]。例えば鈴木らは Cr_2O_3 の研磨テープを開発し，**Fig. 11** のようにゴムロールで押し付ける方式で，Si_3N_4 丸棒の高能率研磨を可能にしている。幅 50 mm のテープを約 100 mm/min の低速で送りながらロール軸方向に 10 Hz 程度の揺動運動を与え，10 kgf の負荷で押し付けたときの表面粗さの変化を **Fig. 12** に示す。加工時間 10〜15 分程度でほとんど鏡面に達することがわかる．同様なフレキシブル工具として，陽極火花放電を利用してアルミニウム薄板に $BaCO_3$ を固定した研磨シートも開発され[11]，シリコンウエハ研磨への適用が図られている。

6. おわりに

軟質砥粒との固相反応を利用したメカノケミカルポリシング法の適用により，高機能・高硬度材料がダメッジフリーでしかも高い形状精度で研磨できることを幾つか紹介した。ここに述べた以外にも，例えばダイヤモンド

の研磨に SiO_2 系ガラスやステンレス鋼が有効であるなど注目すべき実施例も報告されている。但し，個々の研磨事例については必ずしも十分に加工メカニズムが解明されているというわけではなく，今後さらに地道な研究を進める必要があろう。また加工条件の最適化や適用対象材料の拡大なども今後の課題といえる。

文 献

1) 久保輝一郎：メカノケミストリー概論 (東京化学同人，1971) p. 1.
2) 安永暢男：最先端精密加工技術 (工業調査会，1996) p. 188.
3) N. Yasunaga, S. Tanaka, Y. Yamamoto and M. Ishizuka: Proc. 1st euspen (1999) part-1, p. 270.
4) 須賀唯知：機械と工具 **35**, 92 (1991).
5) 田中伸一，木下 暢，安永暢男：1997 年度精密工学会秋季大会論文集，p. 645.
6) N. Yasunaga, Y. Yamamoto and M. Ishizuka: Advances in Abrasive Technology III (Society of Grinding Engineers, Tokyo, 2000) p. 107.
7) 山本良貴，田中伸一，石塚ます美，木下 暢，閔 恩基：1998 年度精密工学会秋季大会論文集，p. 191.
8) 大滝 光，安永暢男：1999 年度砥粒加工学会学術講演会論文集，p. 55.
9) 鈴木 清：1992 年度精密工学会秋季大会論文集，p. 497.
10) 鈴木 清：機械と工具 **36**, 28 (1992).
11) 新井康弘，花形晴雄，高崎晴之，森田 昇，吉田嘉太郎：1999 年度砥粒加工学会学術講演会論文集，p. 65.