

計算科学手法による CeO_2 スラリーの化学機械研磨特性の解析及び代替砥粒設計

○尾澤伸樹、石川宗幸、久保百司

東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】 ガラスの精密研磨にはセリア (CeO_2) 砥粒を水に溶かしたスラリーが利用されているが、近年 Ce は供給の不安定化によって価格が高騰しており、そのため安定供給が可能な代替砥粒の開発が急がれている。そこで、我々はこれまで分子動力学法及び第一原理計算といった計算科学手法を活用してセリア系砥粒によるガラス研磨メカニズムを解明し、セリア砥粒に対する代替砥粒設計の指針を探索してきた[1]。特に、市販のセリア砥粒には La が固溶しており、純粋なセリア砥粒よりも優れた研磨特性を持つことが実験的に明らかになっており、我々はその理由を計算科学に基づくシミュレーションによって明らかにした。しかし、スラリー液には F が添加されているがその効果は未だ不明である。そこで本研究では、代替砥粒設計に関する指針を得るため、F を添加したセリア系ナノ砥粒の構造や特性を分子動力学シミュレーション及び第一原理計算により解析することで、化学機械研磨プロセスに与える影響を検討した。また、これまでに我々が得た代替砥粒設計指針に基づいて、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ 砥粒を代替砥粒材料の候補として提案し、分子動力学シミュレーションによる構造解析結果から、その研磨特性及び代替砥粒材料としての可能性を検討した。

【方法】 本研究では、La に加え F を添加したセリア系ナノ砥粒の構造解析を行うため、Ce 原子の 40% を La に、酸素原子の 10% を F 原子に置換したセリアナノ砥粒 ($\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.1}$) のスラブモデル (図 1(a)) を構築し、分子動力学計算コード NEW-RYUDO によって構造解析を行なった。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$ ナノ砥粒における研磨特性の解析では、La 原子の 40% を Sr 原子で置換し、図 1(a) と同様のスラブモデルを採用した。また、セリア砥粒に F 原子を添加した場合、電子状態がどのように変化するかを調べるため、200 原子程度のナノ粒子モデル (図 1(b)) を作成し、F 原子を添加した場合としない場合における Ce 原子の電荷を第一原理計算コード Dmol³ によって解析した。

【結果】 スラリーに添加された F 原子がセリア砥粒の研磨特性に与える影響を明らかにするため、分子動力学法によってナノ砥粒中の酸素原子及び F 原子の分布を解析した。図 2、3 はスラブモデルにおける分子動力学シミュレーションから得られたナノ粒子表面の深さに対する酸素原子及び F 原子の分布関数を示している。表

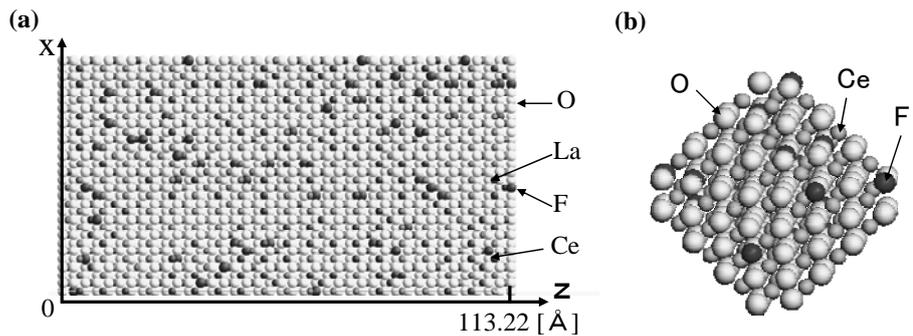


図 1 (a) F を添加したセリアナノ粒子 ($\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.1}$) のスラブモデル。x は表面水平方向、z は表面深さに対応している。(b) F 原子を添加したセリアナノ粒子モデル。

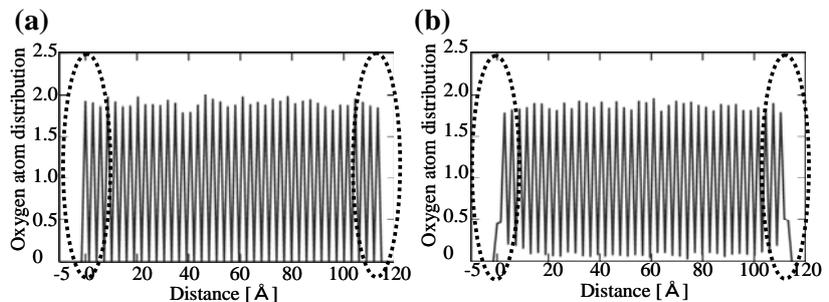


図 2 (a)0、(b)100,000 step における $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.1}$ ナノ砥粒のスラブモデルの酸素原子分布。

面垂直方向の座標を横軸に、酸素原子の分布を縦軸に表している。(a)は初期状態(0 step)、(b)は100,000 step 経過後の酸素及び F 原子分布を表している。ここで、横軸の0 Å及び113.22 Åの位置が表面 Ce 原子の位置、56.61 Åはスラブの中心に対応している。図2において、初期状態ではモデル作成時に酸素欠陥を一様に生成させたため、どの深さにおいても酸素分布のピークは一樣な値をとっているが、時間が経つにつれて表面近傍の酸素分布が減少していることがわかる(図2(b))。これは、セリアナノ粒子中の酸素原子が中心付近の酸素欠陥へ拡散していることを表す。ここで、表面領域において酸素拡散が起こると、表面は酸素欠乏状態になり Ce 原子は酸素原子に覆われずに表面上に露出する。また、我々は既に、この表面に露出した Ce 原子の価数は4価から3価に変化することを示した[1]。また図3より、F原子の場合は時間が経過するに従って初期状態よりも表面の分布が増加している。

これは、F原子が表面のO原子と入れ替わって表面に露出することを表す。また、F原子添加によるセリア砥粒における電子状態の変化を調べるため、第一原理計算によってフッ素を添加した場合としない場合のCe原子の電荷を計算しその差をとった。図4はCe原子の添加後の電荷分布から添加前の電荷分布を引いたものであり、F原子を添加することでCe原子の電荷が下がっていることを表す。つまり、表面の酸素がFに入れ替わることで、表面Ce原子は4価よりも3価の状態を取り易くなることが明らかになった。ここで、我々はセリア系砥粒を用いたガラス研磨の化学反応プロセスでは、砥粒表面に露出したCe³⁺原子がSiO₂表面上の露出した酸素原子に近づくことでCe³⁺からSiO₂への電子供与が起こり、その時の化学反応によってガラス表面のSi-O結合が弱められることを明らかにしている。つまり、フッ素を添加することで表面上に3価のCe原子が増加し化学反応サイトも増加するため、化学機械研磨が促進されると考えられる。

また、これまで我々が得てきた代替砥粒設計に関する知見によりLa_{1-x}Sr_xMnO_{3-x/2} ナノ粒子を代替砥粒として提案した。そこで、その研磨特性について検討するため、分子動力学法を用いてSrを40%添加したLa_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{2.8}について酸素原子の分布を解析した。図5にその結果を示す。図5よりセリア系ナノ砥粒と同様に、初期状態では一様に酸素原子が分布しているが、時間が経つにしたがって表面の酸素分布が減少している。つまり、La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{2.8}でも表面で酸素欠乏状態が起こり、Mn原子が露出することがわかった。ここで、MnもCeと同様に3価と4価の二つの状態を取ることが可能であり、セリア砥粒と同じメカニズムの化学反応を示すと予想されることから、La_{1-x}Sr_xMnO_{3-x/2}が代替材料として有効であると予測した。

参考文献

[1] 尾澤伸樹, 石川幸幸, 久保百司, プラナリゼーションCMPとその応用技術専門委員会第106回研究会, 2010, 63-69.

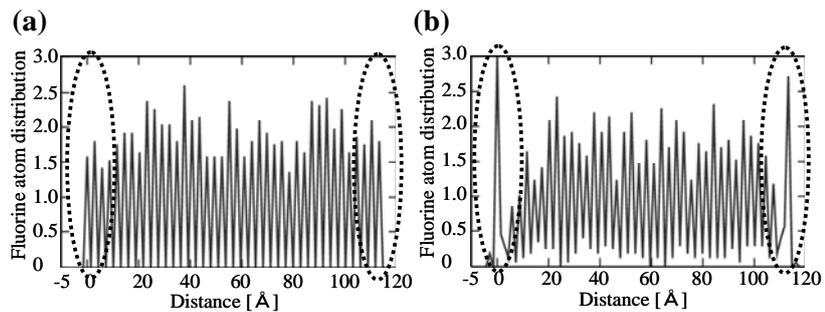


図3 (a)0、(b)100,000 stepにおけるCe_{0.6}La_{0.4}O_{1.7}F_{0.1}ナノ砥粒のスラブモデルのF原子分布。

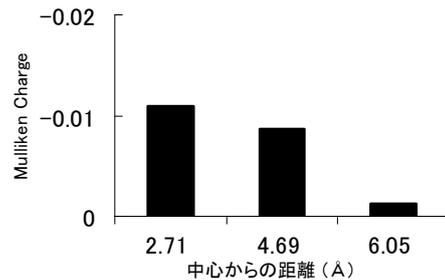


図4 フッ素を添加したセリア砥粒の電荷分布の変化。

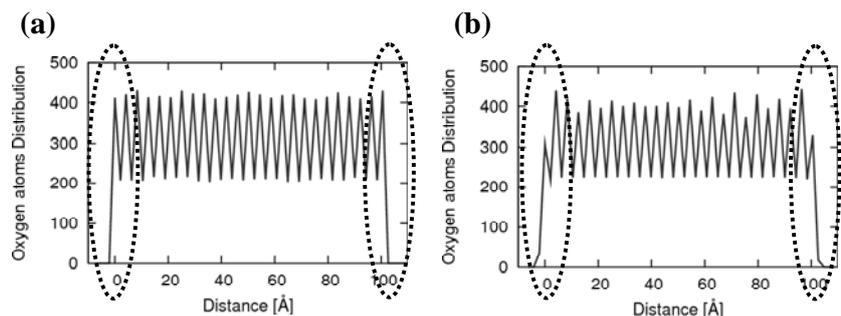


図5 (a)0、(b)100,000 stepにおけるLa_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{2.8}ナノ砥粒のスラブモデルの酸素原子分布。