研 究

放電プラズマ焼結法によるシリコン研削スラッジの高純度化

坂本 直道^{☆1}, 安野 拓也^{☆1}, 玄場 公規^{☆2}, 松宮 裕介^{☆3}, 林 正裕^{☆3}^{☆1} いわき明星大学科学技術学部, 〒970-8551 いわき市中央台飯野 5-5-1.^{☆2} 立命館大学 MOT 大学院テクノロジー・マネジメント研究科, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1.^{☆3} 株林商会, 〒580-0006 松原市大堀 1-15-29.

Purification of Silicon Grinding Sludge by Spark Plasma Sintering

Naomichi Sakamoto^{☆1}, Takuya Yasuno^{☆1}, Kiminori Gemba^{☆2},
Yusuke Matsumiya^{☆3} and Masanobu Hayashi^{☆3}^{☆1} College of Science and Engineering, Iwaki Meisei University, Iwaki 970-8551, Japan.^{☆2} Graduate School of Technology Management, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577, Japan.^{☆3} Hayashi Co., Ltd., Matsubara 580-0006, Japan

Received January 5, 2010

SYNOPSIS

Recycling possibilities of silicon grinding sludge using spark plasma sintering (SPS) method were investigated. The silicon grinding sludge taken out from wastewater in silicon wafer production process was sintered by the SPS method. Sintering experiment results showed that production of sintered compacts was possible from the silicon sludge by SPS. Density and hardness of sintered compacts were increased with both sintering temperature and holding time. Results of composition analyses indicated that the sintering increased silicon purity of the compacts due to decreasing oxygen content. The content of silicon in the sintered compact was increased up to about 20 mass% compared with that in the silicon sludge. XRD analysis suggested also decreasing oxygen content by the sintering. Therefore, it was revealed that higher-purity silicon sintered compacts were produced by sintering of the silicon sludge with the SPS method in our study.

KEY WORDS

spark plasma sintering, silicon grinding sludge, purification, silicon purity, oxygen content

1 緒 言

シリコンチップは、シリコンインゴットをスライシング・ラッピング・ポリッシングなどの処理を施して得られるシリコンウェハ上に、イオン注入・成膜・リソグラフ・エッチング・パッケージングなど様々な行程を経て製造されている。この製造工程において、シリコンの収率は約30%と少なく、残りの70%は廃棄物として取り扱われている¹⁾。廃棄物となるシリコンの切削・研削・研磨屑は、多量の水分を含むスラッジとして排出される。排出されたスラッジは凝集剤を添加、濾過することによって回収されるため、凝集剤に起因する不純物や自然酸化被膜を多く含む²⁾。したがって、スラッジのシリコン純度は著しく低い。高い純度のスラッジが得られれば様々な分野にわたって再利用が可能であるが、純度が低いために実際には埋め立て処理もしくは焼却した後に埋め立て処理されている。しかしながら、スラッジ中には除去加工に用いた切削油や研削油が含まれるため、埋め立て処理に際し

てオイルやグリコールなどによる環境汚染が懸念される³⁾。また、半導体産業全体で廃棄されているシリコンスラッジの総量は膨大で、埋め立て問題のみならず焼却による炭酸ガスの発生などの環境負荷が近年大きな問題となっており⁴⁾、安全な再利用法の確立が望まれる。

シリコンスラッジの発生量のうち、約2/3はシリコンインゴットの切断・研磨・スライス・面取り工程において発生すると言われている⁵⁾。この工程で排出されるスラッジはイオン注入・成膜工程より前であるため比較的シリコンの純度が高くリサイクルに適していると考えられる。しかし、このスラッジを従来技術で高純度化することは理論的に可能であるが、莫大なコストがかかるため工業的な実施までには至っていない。また、スラッジから取り扱いの容易なシリコンのバルク体を得るためには焼結法が有効であると考えられるが、大気への暴露によるシリコンの酸化被膜がシリコンスラッジの焼結を妨げることが予想される⁶⁾。そこで、高純度化され

たシリコンバルク体の作製方法として放電プラズマ焼結 (SPS) 法に注目した。SPS 法は短時間、省エネルギー、低コストで緻密な焼結体を作製できるという特徴を有し^{7,8)}、さらに焼結中に還元反応が起こることが期待されている^{9,10)}。また、SPS 法を用いた窒化シリコンや炭化シリコン焼結体に関する報告はあるものの^{11,12)}、シリコン単体の焼結に関する事例は少ないようである。そこで本研究では、シリコンウェハのスライス工程直後の排水から採取した凝集剤の添加されていないシリコンスラッジを SPS 法により焼結し、高純度のシリコンバルク体の作製を試みた。

2 実験方法

本研究で用いたシリコンスラッジはシリコンインゴットのスライス工程直後の排水から採取した。排水は二種類あり、ひとつは p 型のみ、もう一方は n 型と p 型両方のシリコンインゴットをスライスした加工機からの排水である。以下、これらの排水から採取したスラッジをそれぞれ p 型スラッジおよび p+n 型スラッジと呼ぶ。採取したシリコン研削スラッジは多量の水分を含んでいるため、焼結前にホットプレートを用いて 523 K の加熱温度で脱水処理を施した。乾燥された粉末をグラファイト製の型にカーボンシートを介して充填し、SPS 装置 (SPS シンテックス, SPS-520) を用いて焼結した。装填したスラッジの量は 5 g とした。また、焼結温度を 1173, 1273, 1373, 1473 K、保持時間を 600, 1800 s とし、加圧力は 35 MPa と固定した。得られた焼結体に対し、表面に付着したカーボンシートを研磨により削り取り、微小硬度計 (SHIMADZU, M-86076) を用いてピッカース硬さ試験を行い、固体密度測定装置 (メトラー・トレド, AT201) を用いてアルキメデス法により密度を求め、さらにシリコンウェハの密度を求めてそれに対する相対密度を算出した。また、清浄な測定面を得るために 10% フッ化水素水中で 1 分間浸して自然酸化膜を除去した焼結体に対し、蛍光 X 線分析装置 (ZSX100e, RIGAKU) による組成分析を行った。さらに、X 線回折 (XRD) 装置 (SIMADZU,

XRD-6100) を用いて焼結体の結晶構造を調査した。

3 実験結果および考察

SPS 法を用いてシリコンスラッジの焼結を行った結果、全ての条件においてバルク体が得られた。p 型スラッジから得られた焼結体の外観写真を Fig.1 に示す。これらは円柱形状に焼結された試料の上面から撮影した写真である。1173 および 1273 K の温度で焼結した試料は、保持時間にかかわらず赤みを帯びた褐色を示した。1373 K と焼結温度を高くした試料においては、赤みがやや薄くなった褐色を示した。さらに 1473 K で焼結した試料においては、高純度のシリコンバルク体と同じ暗灰色を呈し、金属様の光沢も示した。p+n 型スラッジから得られた焼結体の外観についても同様な傾向が見られた。S. Izumi らは、分子動力学法によってシリコンの固相成長速度の評価を行い、1900 K までは固相成長の速度が熱処理温度にともない高くなることを示し、さらに不純物のドーピングによっても成長速度が高くなることを示した¹³⁾。したがって、焼結温度の増加にともない、スラッジ中のシリコン結晶粒子が成長し、高純度シリコンの外観に近づいたと推測できる。以上のことから、SPS 法を用いてシリコンスラッジを焼結することでバルク体を得られることが判明した。

次に、焼結条件と焼結体の密度の関係を調査するために、アルキメデス法により試料およびシリコンウェハの密度を測定し、シリコンウェハの密度に対する試料の相対密度を算出した。p 型および p+n 型スラッジを用いた焼結体から得られた結果をそれぞれ Fig.2(a) および (b) に示す。Fig.2(a) より、p 型スラッジから得られた焼結体の相対密度は、焼結温度にともない高くなることが明らかである。焼結温度 1173 K で作製した焼結体においては、保持時間の違いによる大きな違いは見られない。しかし、焼結温度 1273 K 以上での焼結体では、保持時間を 600 s とした試料よりも 1800 s と長くした試料の方が相対密度が高くなっていることがわかる。焼結温度が 1473 K および保持時間が 1800 s のときに最大相対密度 95.7% を示し

Fig.1 Appearance photographs of Si sintered compacts produced from the p-type sludge.

Fig.2 Variations of relative density as a function of sintering temperature for sintered compacts produced from (a) p-type sludge and (b) p+n-type sludge.

Fig.3 Variations of Vickers hardness as a function of sintering temperature for sintered compacts produced from (a) p-type sludge and (b) p+n-type sludge.

た. Fig.2(b)より, p+n型スラッジから得られた焼結体についても, 1173 Kにおいて大きく異なる相対密度を示すものの, 概してp型の場合と同様な相対密度の変化が見出せる. 最大相対密度は97.5%であり, その時の焼結条件はp型スラッジの場合と同じである. 焼結温度および保持時間の上昇に伴う焼結体の緻密化は, アルミナやアルミニウム合金, 炭化タングステンなどの焼結においても観察される¹⁴⁻¹⁶⁾. これらの緻密化はSPS法における粉末構成原子の粒界拡散・表面拡散・体積拡散が, 焼結温度および保持時間にともない助長されるために進行すると考えられている. したがって, シリコンスラッジ焼結体の緻密化も同様な現象によるものと推測される. 以上のことから, シリコンスラッジから得られた焼結体の相対密度は, 本実験の範囲ではより高い焼結温度およびより長い保持時間とすることにより, 高い値を示すことが明らかとなった.

さらに, 焼結した試料のビッカース硬さについて述べる. p型およびp+n型スラッジから得られた焼結体のビッカース硬さ測定の結果をそれぞれFig.3(a)および(b)に示す. なお, 図中の破線はSi(100)ウェハから得られたビッカース硬さを示す. Fig.3(a)より, 試料のビッカース硬さは焼結温度にと

もない増加し, 焼結温度が1473 Kと高くなるとシリコンウェハの値に近づくあるいは超過することがわかった. 異なる保持時間で作製した試料の硬さを同一焼結温度で比較すると, 1173 Kの焼結温度では同等の硬さを示すが, 1273 K以上の焼結温度では保持時間600 sで作製した試料よりも1800 sで作製した試料の方が高い硬さを示した. Fig.3(b)より, p+n型スラッジから得られた焼結体の硬さも, p型スラッジのそれと同様な変化を示す. したがって, 焼結体の硬さは焼結温度および保持時間にともなって増加することが明らかとなった. また, これらの硬さの変化は, Fig.2に示した相対密度の変化と同様な傾向を示す. それ故, シリコン焼結体の硬さは密度に依存し, 高密度になるに従い硬さが増加すると考えられる.

Fig.3(a)および(b)において, 焼結温度を1473 K, 保持時間を1800 sとして焼結した試料のビッカース硬さが, シリコンウェハのそれよりも高い値を示したが, この時の相対密度はシリコンウェハに対して約96%と低い. この矛盾について考察する. 後述するが, 1473 Kの焼結温度, 1800 sの保持時間で焼結した試料中には24–36 mass%の酸素が含まれる. このときのシリコンに対する酸素の原子数の比は約0.56–1.1である. しかし, Fig.1に示したようにこの焼結体が金属様の光沢

や暗灰色を示すことから、含有酸素全てがシリコン原子と結合しているとは考えにくい。また、試料の表面に水滴を滴下したときに、酸化ケイ素では見られない高純度シリコン特有の撥水効果も確認している。そこで、焼結体中の酸素の形態に着目する。T. Naruse等の報告によると、SPS法で作製したアルミナにおいて、焼結によって酸素原子がアルミニウム原子から脱離し固体中を移動することが示唆されている¹⁰⁾。また、Dinesh C. Guptaの著書によると、CZシリコンウェハ中の格子間酸素の含有量が増加すると、ウェハの硬さが増加することが報告されている¹⁷⁾。ここで、格子間酸素含有量が2倍になると、ウェハの硬さは最大で約1.5倍にも増加する。これらのことから、得られた焼結体が示したシリコンウェハより高い硬さは、シリコンスラッジに含まれていた酸素原子が、シリコン原子ネットワークの格子間に移動したことに起因すると言えそうである。

シリコンスラッジおよびシリコン焼結体の組成を比較するために、蛍光X線装置による組成分析を行った。Fig.4(a)および(b)に、それぞれ保持時間を600および1800 sとしてp型シリコンスラッジから作製した焼結体の組成分析結果を示す。

ここで、横軸にsludgeと表記された場合の値は、脱水したシリコンスラッジ粉末の含有元素濃度を示す。分析の結果から、シリコン焼結体にはシリコンの他に炭素および酸素が含まれていることがわかる。また、使用粉末のシリコン濃度が56.8 mass%であるのに対し、焼結によって酸素濃度が減少した結果、焼結体のシリコン濃度が10 mass%程度上昇して平均で約64 mass%となることがわかった。炭素に関しては、スラッジにおける含有量が約1 mass%であるのに対し、焼結することによって平均して約2 mass%まで増加するが、これは酸素含有量が減少したために相対的に微増したものと推測する。焼結温度を1473 K、保持時間を1800 sとして作製した焼結体が最も高い73.6 mass%のシリコン濃度を示した。同様に、p+n型スラッジから得られた組成分析結果をFig.5(a)および(b)に示す。p+n型スラッジの場合では、使用粉末のシリコン濃度が61.6 mass%に対して、焼結することで20 mass%程度上昇し約85 mass%になることがわかる。炭素含有量については、p型の場合と同程度の増加を示した。p+n型の焼結体では、焼結条件1173 K、保持時間1800 sにおいて85.6 mass%と最も高い値を示した。酸素含有量の減少は、SPS法を用いたアルミ

Fig.4 Sintering temperature dependences of contents of silicon, oxygen and carbon in the sintered compacts produced from p-type silicon sludge at the different holding times; (a) 600 s; (b) 1800 s. For comparison, the contents in the p-type sludge are indicated at "sludge" showed in the horizontal axis.

Fig.5 Sintering temperature dependences of contents of silicon, oxygen and carbon in the sintered compacts produced from p+n-type silicon sludge at the different holding times; (a) 600 s; (b) 1800 s. For comparison, the contents in the p+n-type sludge are indicated at "sludge" showed in the horizontal axis.

ナ焼結の粉末粒界分析によって示唆された粒界をパスサイトとする酸素原子の移動および気孔での放出が原因と推測される¹⁰⁾。以上のことから、SPS法を用いてシリコンスラッジを用いることにより、スラッジよりも高純度化されたシリコン焼結体を得られることが明らかとなり、また、焼結することにより酸素濃度が低下することから、焼結中に還元反応が起きていることが示唆された。

Fig.4より、p型スラッジを用いた焼結体の酸素濃度が焼結温度の上昇とともに減少傾向を示すのに対し、Fig.5に示すようにp+n型スラッジを用いた焼結体の場合は、焼結温度1173 Kで最も低い酸素濃度を示し、焼結温度とともに酸素濃度が増加することが見出せる。この増加は、シリコンの結晶化とともに真空容器中の残留ガス起因の酸素が結晶粒界に拡散したためと推測されるが、原料としたスラッジの違いによるこれらの酸素含有量の挙動の差異は、酸素原子の拡散が粒界をパスサイトとするのであれば、材料であるスラッジの結晶粒径や粉末の粒子サイズに依存する可能性がある。

SPS法を用いたシリコンスラッジの焼結によって得られた試料の結晶性をXRD分析により評価した。p型シリコンスラッジおよびそれを用いて保持時間を1800 sとして焼結した試料のXRDパターンをFig.6(a)に示す。ここで、図中の温度は焼結温度を示す。スラッジおよび各焼結体のXRDパターンにおいて、いずれも28.4, 47.3および56.1°にそれぞれシリコンの(100), (220)および(311)回折ピークが観察される。したがって、SPS法を用いた焼結によって多結晶シリコンのバルク体を得られたことが明らかになった。また、すべてのXRDパターンにおいて、22°付近(図中の●印)にアモルファス状の二酸化ケイ素に起因する強度の低いブロードなピークが観

察される¹⁸⁾。このことから、スラッジおよび焼結体中に含まれる酸素はアモルファス構造の二酸化ケイ素の形態でも存在することが判明した。また、Si-C化合物に関連する回折ピークは観察されなかった。これは、組成分析の結果からCの含有量がわずかであったためと考えられる。

Fig.6(b)に示した22°付近を拡大したXRDパターンにおいて、シリコンスラッジにおける二酸化ケイ素起因のブロードなピークが、焼結体におけるそれよりも明瞭に観察される。そこで、各試料におけるこのピークの強度を求め、Si(100)回折ピークの強度に対する強度比 $I_{\text{glass}}/I_{\text{Si(100)}}$ を求めた。焼結温度に対する強度比 $I_{\text{glass}}/I_{\text{Si(100)}}$ の変化をFig.7に示す。ここで、横軸にsludgeと表記された場合の値は、シリコンスラッジ粉末

Fig.7 Variation of intensity ratio $I_{\text{glass}}/I_{\text{Si(100)}}$ of sintered compacts produced from the p-type silicon sludge as a function of the sintering temperature. For comparison, the ratio of p-type sludge is indicated at "sludge" showed in the horizontal axis.

Fig.6 (a) XRD patterns of p-type silicon sludge and the sintered compacts produced at the indicated temperature from the sludge, and (b) enlarged view around broad peak at 22 degree in (a).

の強度比である。Fig.7より、スラッジの強度比が約0.04に対し、焼結体のそれが約0.03と低い値を示すことが分かる。したがって、XRD分析結果からも定性的に酸素濃度の減少が確認でき、SPS法を用いてシリコンスラッジを焼結する際にも還元反応が起こることが示唆された。

4 結 言

SPS法を用いることによりシリコン研削スラッジからシリコンバルク体を作製できることが明らかになった。焼結体のビッカース硬さは保持時間および焼結温度にともない上昇した。焼結体の密度もまた焼結温度および保持時間にともない増加した。SPS法でシリコン研削スラッジを1173 K以上の温度で焼結することにより、61.6 mass%から85.6 mass%まで高純度化されたシリコンバルク体を得られることが判明した。

本研究の一部は特許出願中である (特願 2009-005569)。

文 献

- 1) M. Akasaka, T. Iida, et al.: "Fabrication of Mg_2Si from a Reused-silicon Source and its Thermoelectric Characteristics", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1044**(2008)U6.15.1- U6.15.6.
- 2) E. Williams: "Global Production Chains and Sustainability -The case of high-purity silicon and its applications in IT and renewable energy-", United Nations University/Institute of Advanced Studies, (2000)77-78.
- 3) "Profile of the Electronics and Computer Industry", US Environmental Protection Agency document, No.EPA/310-R-95-002(1995)62-63.
- 4) L. Martinelli and W. Worth: "Global Warming: A White Paper on the Science, Policies and Control Technologies that Impact the U.S. Semiconductor Industry", SEMATECH Technology Transfer paper, (1994)No. 9311207.
- 5) H. Nakato and M. Nitta: "Reuse Technology of High Purity Silicon Sludge", J. Jpn. Soc. Precis. Eng., **72**(2006)573-577.
- 6) T. Nagae, M. Yokota, et al.: "Effects of Pulse Current on an Aluminum Powder Oxide Layer During Pulse Current Pressure Sintering", Mater. Trans., **43**(2002)1390-1397.
- 7) G.-D. Zhan, J. Kuntz, et al.: "A Novel Processing Route to Develop a Dense Nanocrystalline Alumina Matrix (< 100 nm) Nanocomposite Material", J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003)200-202.
- 8) S.H. Risbud, C-H. Shan, et al.: "Retention of nanostructure in aluminum oxide by very rapid sintering at 1150 °C", J. Mater. Res., **10**(1995)237-239.
- 9) H. Maiwa: "Preparation and Properties of $BaTiO_3$ Ceramics by Spark Plasma Sintering", Jpn. J. Appl. Phys., **47**(2008)7646-7649.
- 10) Y. Makino, ed.: "Review of Pulsed Electric Field Processing", Kansai Pulsed Electric Current Forum, (2009)122-129.
- 11) T. Nishimura, M. Mitomo, et al.: "Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by spark plasma sintering", J. Mater. Sci. Res. Let., **14**(1995)1046-1047.
- 12) N. Tamari, T. Tanaka, et al.: "Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical-properties of silicon-carbide", J. Ceramic Soc. Jpn., **103**(1995)740-742.
- 13) S. Izumi, K. Murai, et al.: "Influence of Impurity Atoms on the Rate of Solid Phase Epitaxy: Molecular Dynamics Study", Third Multi-scale Materials Modeling (MMM-III) Conf., (2006)18-22.
- 14) Y. Makino: "Nano-structured materials synthesized by pulsed high current heating", J. High Temperature Soc., **13**(2005)202-208.
- 15) G. Xie, O. Ohashi, et al.: "Sintering Behavior of Aluminum Powder by Spark Plasma Sintering", Trans. MRS of Japan, **27**(2002)743-746.
- 16) B. Huang, L.D. Chen, et al.: "Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering", Scripta Materialia, **54**(2006)441-445.
- 17) D.C. Gupta: "Semiconductor fabrication: technology and metrology", ASTM International, (1989)45.
- 18) H. Graetsch, A. Mosset, et al.: "XRD AND ^{29}Si MAS-NMR Study on Some Non-Crystalline Silica Minerals", J. Non-Cryst. Solids, **119**(1990)173-180.