SiC 微粒子の性状把握とスラリーへの応用可能性の検討

Characteristic Analysis of SiC Particles and Application Possibility to Slurry

○学 王 智達(九州大)

正 土肥 俊郎(九州大)

正 黒河 周平(九州大)

正 大西 修(九州大)

松川 洋二(九州大)

高橋 和男(三井造船(株))

藤田 房雄((株)アドマップ)

Zhida WANG, Kyushu University, Motooka 744, Nishi-ku, Fukuoka

Toshiro DOI, Syuhei KUROKAWA, Osamu OHNISHI and Yoji MATSUKAWA, Kyushu University

Kazuo TAKAHASHI, MITSUI ENGINEERING&SHIPBUILDING CO., Ltd. Suehiro 1-1-18, Oita

Fusao FUJITA, ADMAP INC. Tamahara 3-16-2, Tamano, Okayama

Key Words: Dummy wafer, CVD, Levigation, TG-DTA, Removal rate, CMP

1. 緒言

近年、半導体産業では、LSI 用の Si をはじめ SiC, サファイヤ, GaN など多岐にわたる特徴的な材料が開発され、新しいデバイスの製作などに応用されている。このようなデバイスの製作は、数え切れないほどの材料と資材消耗によって支えられている。その中でも、SiC はパワーデバイス用材料として注目されている。SiC は極めて硬く、化学的にも安定であり、耐熱性にも優れているので、多くの分野で用いられており、特に、超高純度の SiC は、半導体デバイスの製作プロセスでの治工具用部材として幅広く用いられている。三井造船(株)、(株)アドマップが開発した SiC ダミーウェハーもその例である。SiC ダミーウェハーは、半導体プロセスの中で適用されるものでありから、高純度・高品位であることが求められている。三井造船(株)、(株)アドマップは、超高純度 SiC 基板を CVD によって実現し、現在では、高品位の大口径基板の大量生産に成功している。

本研究では、半導体製造装置の治工具用 SiC 製造過程で生産される超高純度 SiC の有効的な活用法を探索・検討し、その一つとして新しい精密研磨/CMP 用スラリーへの活用を考えている。本報では、その初めの段階として、超高純度 SiC 製造プロセス途上で生産された CVD-SiC 廃材と SiC 材の研削後廃液を効果的に利用するための基礎研究を進める。ここでは、CVD-SiC 廃材を粉砕し、収集した SiC 粒子と SiC 材研削後の研削廃液性状の測定(成分の分析、粒径分布の測定、添加剤の検討など)の上、SiC スラリーの研磨特性を調査した。

2. 実験方法と加工条件

2-1 SiC 粒子性状分析方法

まず、CVD-SiC 廃材片を粉砕し、収集した粒子を、SEM を用いて観察したところ、粒子の粒径は数 nm から数十 μm の大きさであった。研磨特性を研究するために、粒径の異なる SiC 粒子の分離が必要である。そこで、本研究では、SiC 粒子の分離方法として、水簸法を適用した。水簸法は粒子の大きさによる、水中での沈降速度の違いを利用して、粒子を分別する手法である。まず、SiC 粒子を純水に分散させ、これを基本スラリーAとした。基本スラリーAに添

加する添加剤を工夫することによって、加工特性を改善することが期待されるので、添加剤の効果を検討することは重要である。ここでは、液体の中でプラスの電荷を帯びるカチオン系の添加剤に注目する。二つのメスシリンダー(高さ 1200 mm, 直径 55 mm, 容積 2 L)を用いて、添加剤を添加していないスラリーAと添加したスラリーBについて、それぞれの粒子を分層させた(上層:1600~2000 ml, 中層:800~1200 ml, 下層 100~500 ml)。一定時間静置後、測定用のサンプルを上層、中層と下層から三層に分けて抽出して、粒度分布を比較した。

次に、SiC 材の研削廃液の研削油剤の成分は水溶性研削油剤ネオクール G2(成分:アルカノールアミン、潤滑油添加剤、水)である。この廃液は多量の研削廃液の上流、中流、下流から抽出されたものである。粒度分布計の測定により、廃液の平均粒径は上流(粗粒)、中流(中粒)、下流(細粒)の順に小さくなる。また、遠心分離機にて(6000 min^{-1} の回転速度と回転時間 30 分) SiC 粒子と研削油剤の分離を行った。その後、TG-DTA 熱分析機を用いて、SiC 粒子表面に付着した研削油剤を蒸発させ、研削廃液の中で SiC の濃度を調べた。400ml 純水を用いて、上流、中流と下流のスラリーを作った(スラリーC, D, E で表示)。

2-2 加工実験条件

研磨実験条件を表 1 に示す。試料には直径 2 インチのサファイアウェハーを用いて、添加剤、加工圧力、砥粒濃度などに着目し加工実験を行った。

Table 1 Basic polishing condition

Polishing pad	IC1000
Wafer	Sapphire wafer(2 inches)
Polishing pressure	148 gf/cm ² (15 kPa) 225 gf/cm ² (22 kPa) 260 gf/cm ² (25 kPa) 270 gf/cm ² (26 kPa)
Platen rotational speed	60min ⁻¹
Slurry	CVD-SiC slurry: Slurry A, Slurry B Grinding waste slurry: Slurry C (upper), Slurry D (middle), Slurry E (down).
Slurry flow rate	5mL/min
Polishing time	60min

3. 実験結果及び考察

3-1 SiC 粒子の性状測定結果

メスシリンダーを用いて CVD-SiC 粒子の水籤法によって得た中層粒子に着目して、スラリーAとスラリーBのSiC粒子濃度の時間的変化を調べた、図1より、スラリーAは時間と共に粒子濃度が低下している。これは粒子の沈殿が激しいことを意味する。スラリーBでは、カチオン系の添加剤の添加により、SiC粒子の沈殿速度が遅くなって、安定性が高く、分散性を向上させることができる。

3-2 加工圧力による加工レートの影響

図2は前記のスラリーAの他にスラリーCを用いてサファイアを研磨した時の加工圧力と加工レートとの関係を表す。両者のスラリーにおいても加工レートが加工圧力に正比例しているが、同じ加工圧力では、スラリーC(上流)の加工レートはスラリーA(上層)より高い。これは、スラリーC中のネオオクルの分散作用により、砥粒の分布が均一であり、また粘度が高いためであると考えられる。つまり、粘度は加工レートに影響を与える。

3-3 添加剤による加工レートへの影響

添加剤の添加により、加工レートの変化を検討するために、分粒開始720分後に、スラリーAとスラリーBの中層からそれぞれ400mlのスラリーを取り出して、加工圧力26kPaで、研磨を行った。実験結果を図3に示す。添加剤を加えることにより加工特性に影響を及ぼしていることがわかる。添加剤をSiC粒子表面に付着し、粒子の凝縮が起こり、粒径が大きくなり加工レートも大きくなると考えられる。つまり、カチオン系の添加剤の添加により、加工レートは高くなると考える。

3-4 濃度による加工レートへの影響

同じ加工圧力(26kPa)で、スラリーC, D, Eを用いて研磨したときの加工レートを図4に示す。予想に反して、小粒径のスラリーD, Eの方が高い加工レートが得られている。これは砥粒濃度を变化させたことでスラリーの粘性が変化し、ハイドロプレーン現象¹⁾が生じたことにより、ウェハーとパッドの間の摩擦力が減少したと考えられる。従来から、機械研磨においては、粘性が高いとウェハーが浮上しやすくなり、ハイドロプレーン現象が起こると考えられている。被加工物に対して適当な粘性が存在し、効果的な加工レートが得られるものとする。

4. 結言

- (1) SiC スラリーを用いて、難加工材料であるサファイアの加工が可能であり、加工圧力上昇に伴い加工レートは向上した。
- (2) カチオン系の添加剤の添加により、SiC 粒子の分散性が向上し、加工レートは増加した。
- (3) スラリー濃度が一定値を超えると、ハイドロプレーニング現象が発生して、加工レートが低下する。

参考文献：

- 1) 土肥ら：半導体 CMP 用語事典，精密工学会プラナリゼーション CMP とその応用技術専門委員会 (2008) P.154

Fig. 1 The comparison of particle concentration of slurry middle-layer with levigation

Fig. 2 Correlativity between polishing pressure and removal rate of sapphire wafer

Fig. 3 Removal rate of slurry A and slurry B

Fig. 4 Removal rate of slurry C, D, E under the same pressure