

SiO₂膜のマイクロスラリージェットエロージョンにおける投射角度の影響

Effect of Impact Angle on Micro Slurry-jet Erosion of SiO₂ Film

福井工大（正）*西岡 岳 荏原製作所（非）半田 直廉 （非）和田 雄高 （非）檜山 浩國

Takeshi Nishioka*, Naoyuki Handa**, Yutaka Wada**, Hirokuni Hiyama**

*Fukui University of Technology, **Ebara Corporation

1. はじめに

マイクロスラリージェットエロージョン (MSE : Micro Slurry-jet Erosion) は微細な砥粒を懸濁させたスラリーを硬質薄膜表面に高速で衝突させ、その機械的效果によるエロージョンの進行状態で膜の強度を評価する試験法である¹⁾が、新しい微細加工法としても注目されており、研究開発が進められている。その中で、董らは単結晶 Si ウェハのアルミナスラリーによる MSE について調べ、3 μ m 以下の微細アルミナ砥粒では脆性材料である Si 単結晶においても塑性変形あるいは切削による延性破壊が支配的であると報告している²⁾。

一方、MSE と同様にスラリーによる微細加工として半導体製造プロセスでの実用化が進んでいる化学的機械研磨 (CMP : Chemical Mechanical Polishing) では、スラリーおよびその砥粒の機械的效果と化学的效果を併用することにより、損傷が低く加工能率が高い加工が実現されている。そのため MSE においても化学的作用を組み込むことにより、CMP と同様に高効率かつ低損傷な加工を実現できる可能性がある。筆者らは、先に半導体に適用される絶縁膜である SiO₂ 膜の MSE において、砥粒材質とスラリー pH がエロージョンレートに及ぼす影響について実験により調べ、反応性が高いセリア (CeO₂) 砥粒や高 pH スラリーにおいてエロージョンレートが増加することを報告した³⁾。しかしながら、その増加の割合は CMP における研磨レートの増加と比べると小さく、研磨とエロージョンのメカニズムの違いが見られた。

本研究では、SiO₂ 膜の MSE のメカニズムを明らかにすることを目的とし、脆性材料と延性材料によりエロージョンの投射角度依存性が異なる⁴⁾ことに着目し、セリア砥粒や高 pH スラリーによる MSE の投射角度依存性を調べた。

2. 供試材および試験方法

CVD 法により厚さ 1 μ m の SiO₂ 膜を成膜した 300mm Si ウェハから約 10mm 角の欠片を割り出して試験片とした。また、平均粒径 0.2 μ m のセリア (CeO₂) 砥粒を 1wt% の濃度で純水に分散させたスラリーと pH12 の水酸化カリウム (KOH) 水溶液に分散させたスラリーを使用した。

エロージョン特性を調べるために使用した MSE 試験機 SBE-301 (パルメソ社製) の構成を図 1 に示す。スラリージェットに対し試験片取り付け面が 90, 75, 60, 45, 30 度となるテーブルを用意し投射角度を変化させた。投射ノズル口は 1 mm \times 1 mm で、ノズル口からスラリージェット投射面中央までの距離は 4mm とした。スラリージェットの投射条件はノズルエア圧 0.244MPa、ノズルスラリー圧 0.201MPa に設定した。本条件でのノズルエア流量は毎分 9.4 L、スラリー流量は毎分 75 mL となる。投射時間は 3 分から 6 分まで変化させた。

投射後の SiO₂ 膜のエロージョン痕の断面形状をフォームタリサーフ PGI1200 (テーラーホブソン社製) を用いて縦横二方向に測定した。断面形状よりエロージョン痕の幅と深さを求め、エロージョン痕の形状を四角錐と仮定しエロージョン体積を求めた。

3. 試験結果

図 2 に純水に砥粒を分散させたセリアスラリーによるエロージョン体積を投射角度と投射時間を変えて測定した結果を示す。いずれの投射角度においてもエロージョン体積は投射時間にほぼ比例して増加した。また、投射角度が大きくなるほどエロージョン体積は増加する傾向が見られた。図 3 に pH12 の水酸化カリウム水溶液に砥

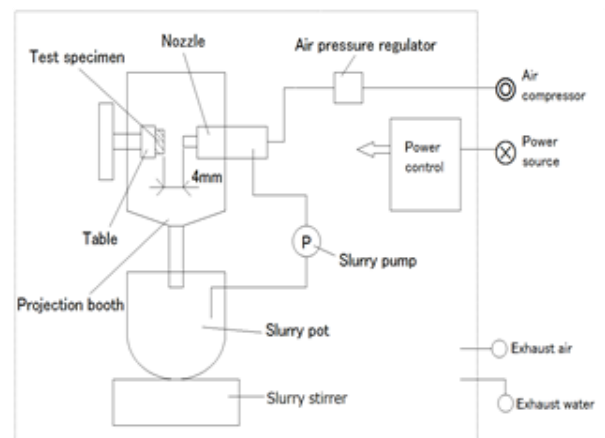


Fig.1 Configuration of MSE test apparatus

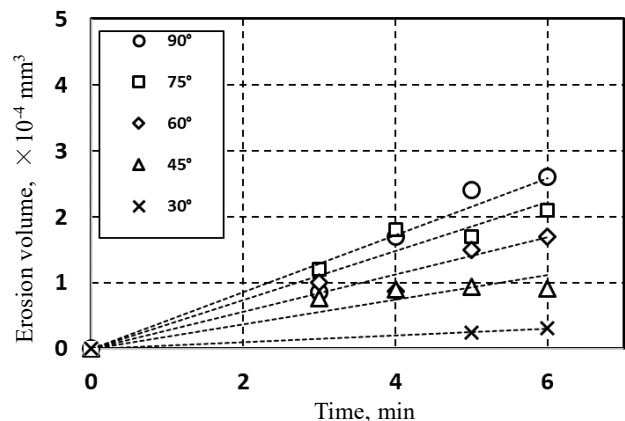


Fig.2 Erosion volume by ceria slurry of pH7

粒を分散させたセリアスラリーによるエロージョン体積を投射角度と投射時間を変えて測定した結果を示す。図2と同様にいずれの投射角度においてもエロージョン体積は投射時間にほぼ比例して増加した。また、投射角度が大きくなるほどエロージョン体積は増加する傾向が見られた。

スラリーおよび投射角度毎に最小二乗法による直線近似により単位時間当たりのエロージョン体積の増加率を求めエロージョンレートとした。図4に投射角度とエロージョンレートとの関係を示す。いずれのスラリーでもエロージョンレートは投射角度の増加とともに増加し、90度で最大となった。また、いずれの投射角度においてもpH7に比べpH12のスラリーによるエロージョンレートが大きかった。

4. 考察

既報のとおり、シリカ(SiO₂)スラリーによる投射角度90度のMSEでは、スラリーpH7に比べpH12でエロージョンレートは約70%上昇した。それに対し今回のセリアスラリーによるMSEでの上昇は40%程度であった。これはセリアの効果と水酸基イオンの効果に重複するメカニズムがあることが考えられる。

一方Bitterによるとエロージョンは繰り返し変形に起因する摩耗と切削に起因する摩耗のふたつのタイプからなり、各々投射角度依存性が異なる⁴⁾。繰り返し変形に起因するエロージョンは脆性材料において支配的であり、投射角度90度で最大となる。一方、切削に起因するエロージョンは延性材料で支配的であり、15度から45度の低い投射角度で最大となる。

図4においてSiO₂膜のマイクロスラリージェットエロージョンは、pH7およびpH12のいずれのセリアスラリーでも投射角度90度で最大となっており、Bitterのモデルを適用すると、その摩耗は繰り返し変形に起因すると考えられる。Bitterのモデルにおいて、繰り返し変形に起因するエロージョン体積 W_D の投射角度依存性は次式で表される。

$$W_D = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{2} MV^2 (\sin \alpha - \sin \alpha_0)^2$$

ここで、 α は投射角度、 α_0 は衝突エネルギーがすべて弾性変形に使われる最大投射角度(エロージョンが生じない限界角度)、 ε は単位体積の摩耗に必要なエネルギー、 M は投射砥粒の総質量、 V は投射砥粒の衝突速度である。 α_0 を10度と仮定し、投射角度90度のエロージョンレートを基準にした上式の角度依存性の曲線を図4に示す。pH7、pH12いずれのスラリーの結果にも良く一致している。このことから、pH7およびpH12いずれのセリアスラリーによるMSEにおいても、繰り返し変形によるエロージョン摩耗が支配的であると考えられる。

5. まとめ

SiO₂膜のMSEのメカニズムを明らかにすることを目的としてpH7およびpH12のセリアスラリーによるMSEの投射角度依存性を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) スラリーpH7に対しpH12でエロージョンレートは約40%増加した。
- (2) いずれのpHにおいても、投射角度90度でエロージョンレートは最大となった。
- (3) エロージョンレートの投射角度依存性はBitterの繰り返し変形によるエロージョンモデルとよく一致した。

文献

- 1) 松原亨, 平井雄一, 春日井直生, 岩井善朗, 硬質薄膜の摩擦特性評価のためのマイクロスラリージェットエロージョン(MSE) 試験法とその装置の開発, 日本機械学会論文集(C編), Vol.74, No.739, (2008), 710
- 2) 董博宇, 宮島敏郎, 岩井善郎, ウェットブラスト加工に関する基礎的研究(単結晶Siウェハの表面加工に及ぼす投射固体粒子径の影響), 日本機械学会論文集(C編), Vol.76, No.762, (2010), 422
- 3) 多田優志, 西岡岳, 半田直廉, 和田雄高, 檜山浩国, SiO₂膜のマイクロスラリージェットエロージョンにおける砥粒硬度およびスラリーpHの影響, 日本機械学会北陸信越支部第56期総会・講演会講演論文集, (2019), L043
- 4) J.G.A.Bitter, A Study of Erosion Phenomena Part I, Wear, 6, (1963), 5

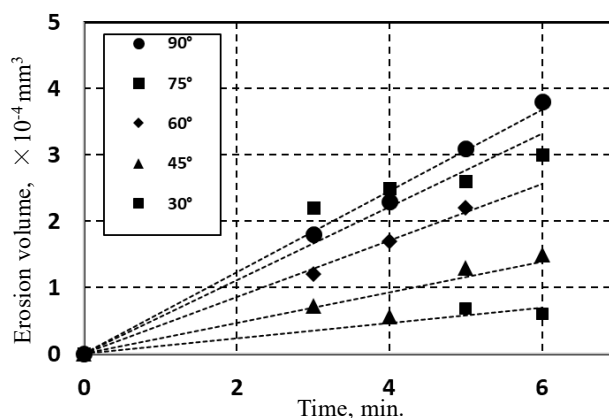


Fig.3 Erosion volume by ceria slurry of pH12

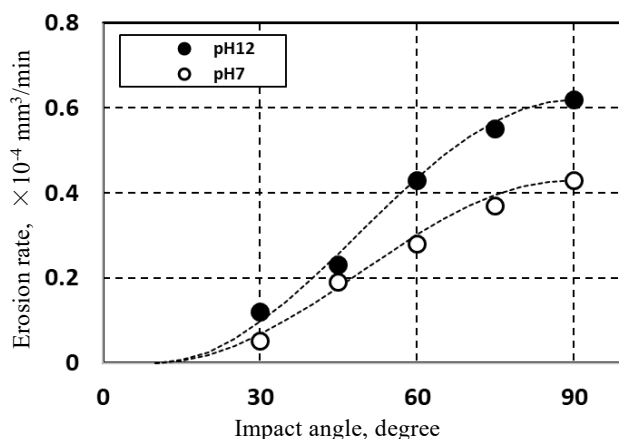


Fig.4 Effect of impact angle on erosion rate