

スラリーリサイクル概説 第1章

第1章では、ヒュームドシリカスラリーをリサイクルする上での技術の要点について概観していく。

1-1 CMP スラリーの種類

半導体分野に於ける化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) に使用されるスラリーは、表1の様に分類が可能である。研磨対象物に応じた幾つものスラリーが開発されているが、大きく分けて、シリカ、セリアを主砥粒とした機械的研磨を主とするタイプと、研磨対象物を腐食する化学薬品の添加による化学的研磨を主とするタイプに分類可能である。タングステン (W)、銅 (Cu) 等金属を研磨するためのスラリーは化学的研磨を主とする製品が多い。

表1 CMP スラリーの分類

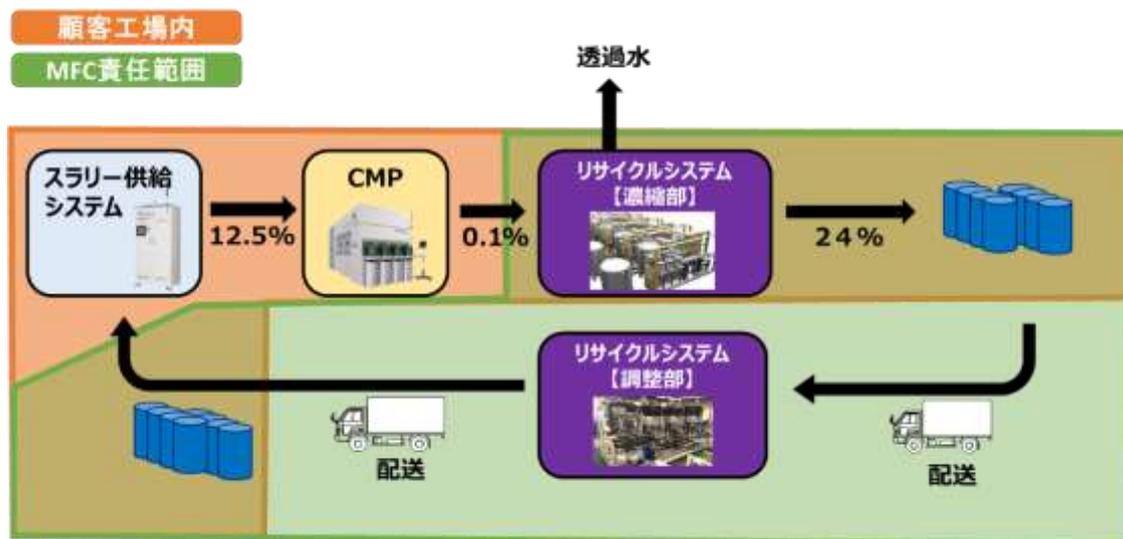
研磨対象	砥粒種と粒径		研磨タイプ	添加薬品等	備考
ILD 研磨					
層間絶縁膜	ヒュームドシリカ	70-120nm	機械研磨	水酸化カリウム アンモニア (pH 調整)	コロイダルシリカは製造時の不純物が多く日本では使用例が少ない
	コロイダルシリカ	70-120nm			
STI 素子分離	コロイダルシリカ	70-100nm	機械研磨	親水性ポリマー (研磨速度制御)	線幅が細くなるほどセリアが主体となる
	セリア	60-110nm			
金属研磨					
タングステン	ヒュームドシリカ コロイダルシリカ	100-140nm	化学研磨	研磨対象金属腐食剤	
銅 (バルク)	ヒュームドシリカ コロイダルシリカ	70-120nm	機械研磨		
銅 (バリア)	コロイダルシリカ セリア	100nm～	化学研磨		

1-2 ヒュームドシリカスラリーのリサイクル

市場で多く使われているヒュームドシリカスラリーは、ドラム缶 200L に砥粒濃度約 25wt% という製品形態が一般的である。スラリー供給装置により 2 倍に希釈してから CMP 装置に供給され、研磨後の洗浄水とともに 100~200 倍に希釈された状態で廃液となる。

当社では、以下の流れでスラリーのリサイクルを行っている、

- A) 高希釈廃液を顧客半導体工場内に設置した濃縮装置にて濃縮、
原液濃度 25wt% までの濃縮実績が有る
- B) 濃縮廃液を当社調整工場まで運搬、
- C) 化学組成調整と過大粒子除去等を実施、
- D) 顧客工場に納品。



当社では、スラリー濃度を考える時に、化学薬品その他の添加剤重量を含まない砥粒濃度を、重量濃度 (wt%) による固形分濃度と表して管理している。

1-3 pH と導電率

シリカの凝集状態は pH の影響を大きく受けるため、CMP 用スラリーにとって pH は最も重要な要素の一つである。また、導電率もスラリー特性上の重要な管理値であるが、pH と砥粒量の双方に従って変化するため、最初に固形分濃度を確定した後に、pH と導電率の調整に進む必要がある。

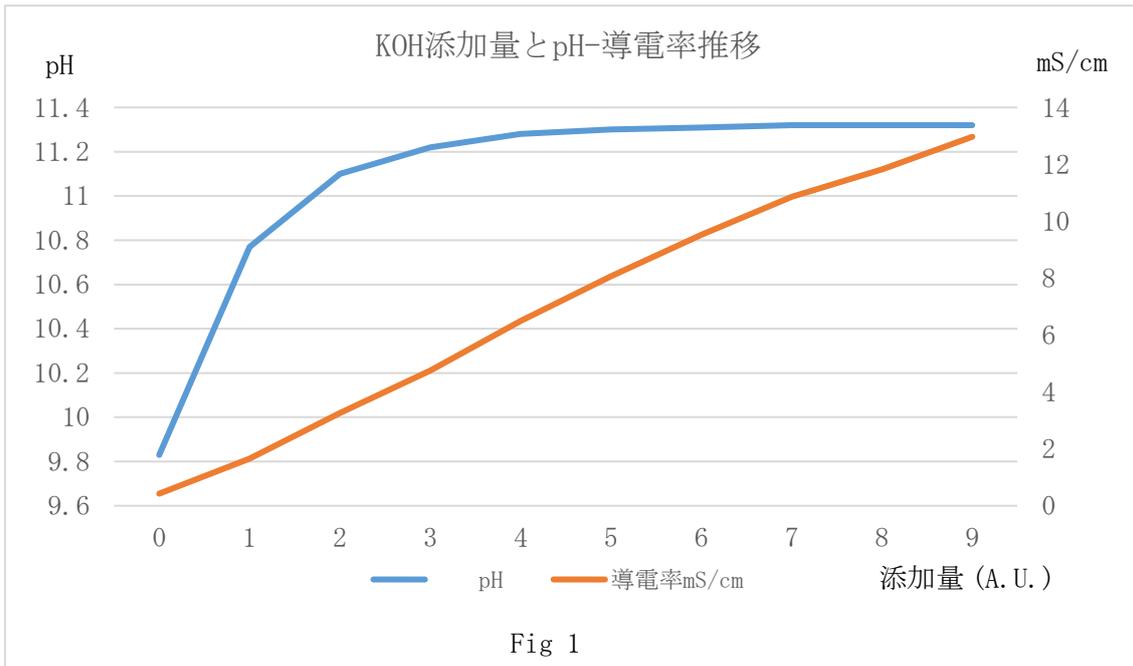
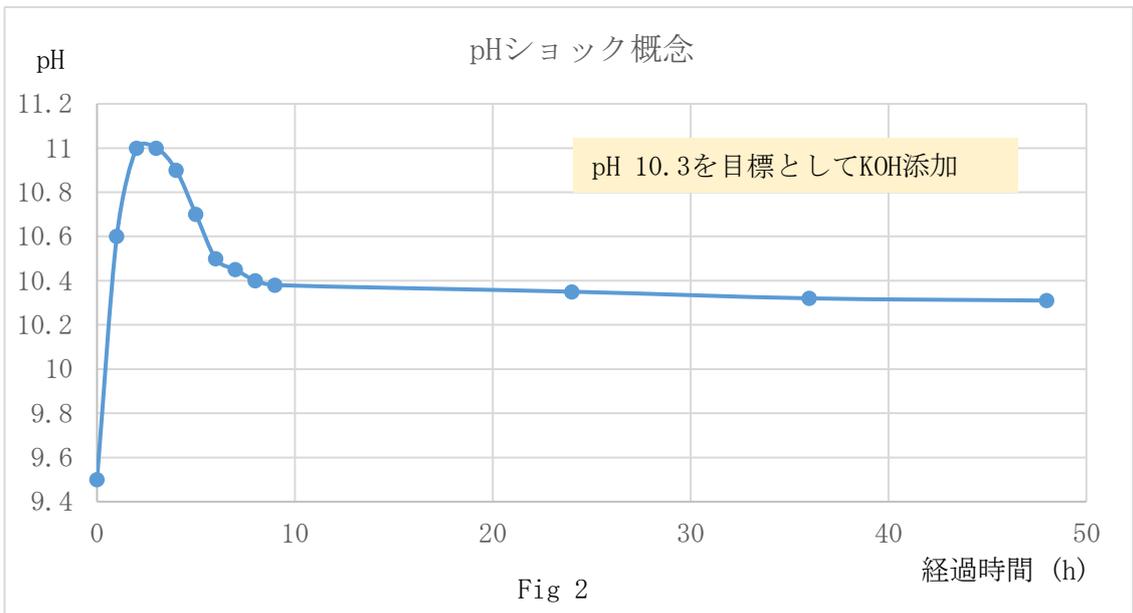
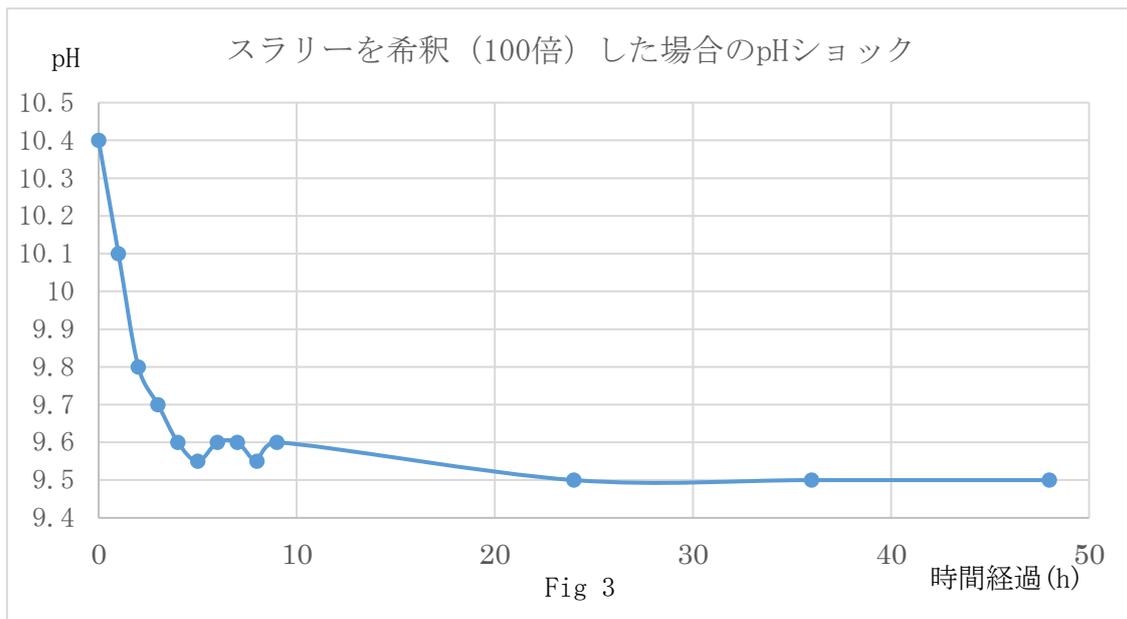


Fig 1 は KOH 添加量に応じた、pH、導電率推移の実験データである。pH の増加は 11 を過ぎると飽和するが、導電率は添加量にほぼ比例して増加し続ける。また、原因は明らかではないが、KOH 添加後の pH 変化速度は遅いため、導電率変化を監視しながら、pH が目的とする範囲を逸脱することがないように注意が必要である。

1-3-1 pH ショック

pH 調整剤として KOH を添加した「pH ショック」と呼ばれる現象が起きることがある。これは、一時的に pH の値が大きく変化し、数日の時間を経て安定する現象である (Fig 2)。この現象は、スラリーを希釈した場合様に pH が中性に近づく変化を示す時にも発生する (Fig 3)。





1-4 ゼータ電位

ヒュームドシリカは凝集し易い粒子であり、「ナノ粒子の分散」について深く理解し、「ゼータ電位」を用いてシリカの振る舞いを考察することは重要である。ここでは、先ず、ゼータ電位測定の実験と実際の測定データを紹介する。

1-4-1 ゼータ電位の概要

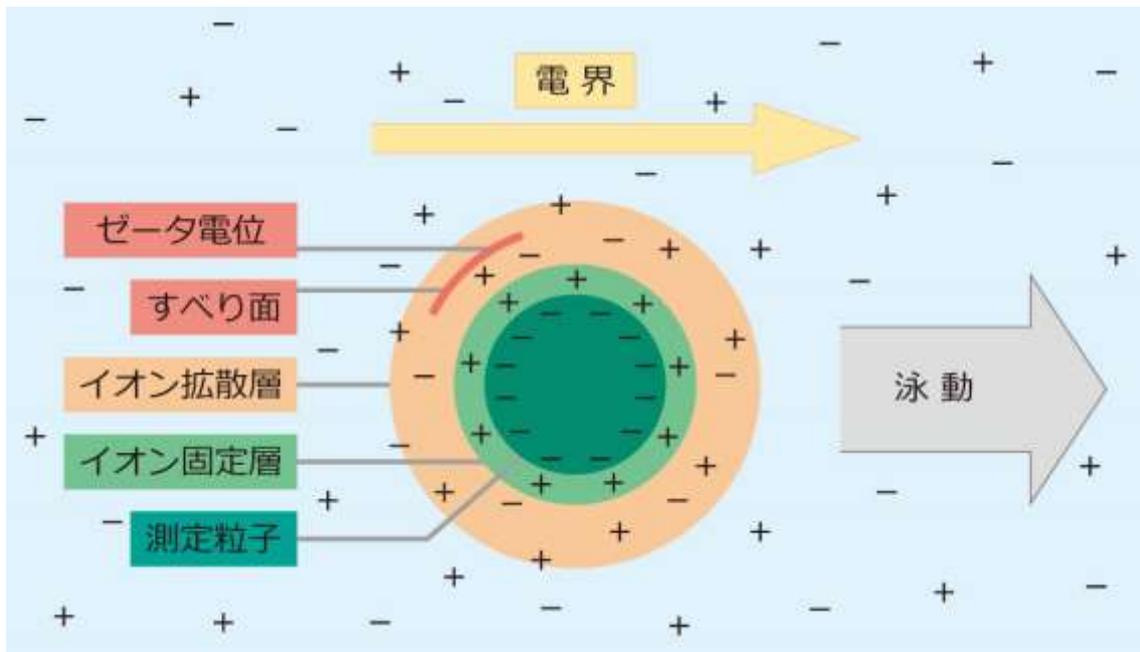


Fig 4 ゼータ電位の概念図（出展：協和界面科学株式会社 WEB サイトより）

Fig 4 はゼータ電位を説明する為のナノ粒子の荷電状態を模式的に表したものである。溶液

中に分散している粒子は、プラスかマイナスに荷電しており、粒子の周りには荷電を中和するため反対符号のイオンが集まって電気二重層が形成されている。電場をかけると、粒子は電荷とは逆方向に、粒子表面に吸着したイオン層を伴って泳動する。この時の粒子と溶媒の境界を滑り面と言い、そこでの電位を「ゼータ電位」と言う。

1-4-2 濃度-pHによるゼータ電位

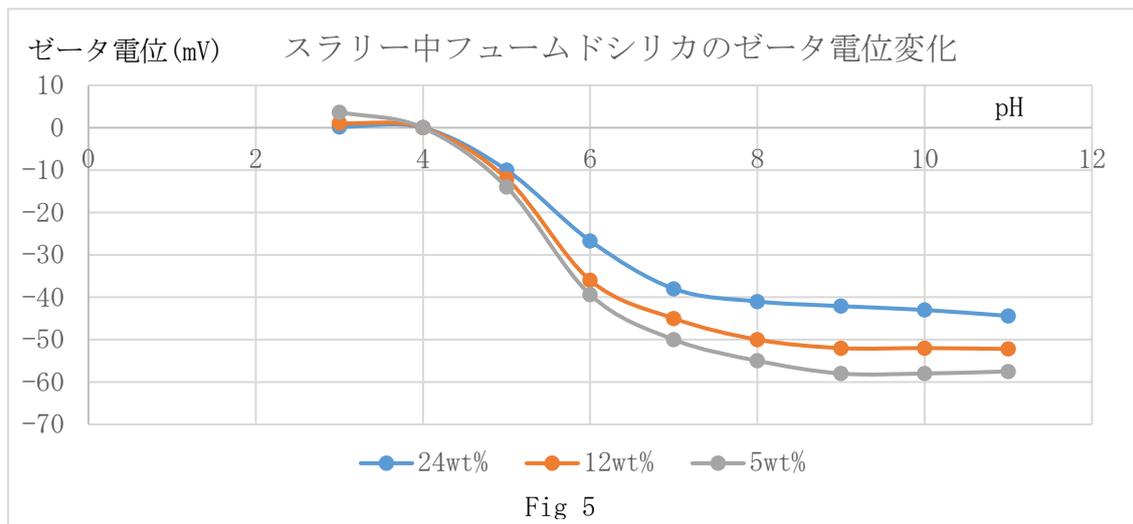


Fig 5 は、CMP スラリーのゼータ電位実測結果である。酸性領域では、電位の絶対値は非常に小さく粒子間の電氣的な反発も小さいことが予測される。一方、弱酸性からアルカリ性領域では、電位は負の方向に大きくなり、その変化は pH 10 程度で飽和する。この領域では非常に大きな粒子間の電氣的反発の存在があり、シリカ粒子は良好な分散性を保持している。

次回は、過大粒子や砥粒粒径の基本からご紹介いたします。