

スラリージェットエロージョンにおける化学的効果に関する研究

福井工業大学 工学部 機械工学科 西岡 岳

MSE (Micro Slurry-jet Erosion) は、微粒子の懸濁液(スラリー)を圧縮空気により加速し硬質薄膜表面に衝突させ、その機械的効果により発生したエロージョンの深さから薄膜の強度を評価する試験法であるが、微細加工への応用も期待されている。MSE を LSI や MEMS の絶縁膜として広く用いられている SiO₂ 膜の微細加工へ適用することを目的として、今までに砥粒材質やスラリー pH が加工レートに及ぼす影響を調べ、セリア砥粒および高 pH において高エロージョンレートが得られることを確認した²⁾。今回、さらなる加工レート向上の可能性を検討するため、セリア砥粒および高 pH 水溶液を用いたスラリーにおいて、金属イオンの種類が加工レートに及ぼす影響を調べた。

スラリーは、CeO₂(平均粒径 0.2μm)砥粒濃度 0.2wt%，アルカリ(KOH, NaOH, Ca(OH)₂)濃度 0.01mol/L とした。アルカリ添加スラリーの pH は 11.5~11.8 であった。被加工試験片には SiO₂ 膜を化学蒸着法により 1μm 成膜したシリコンウェハの欠片を用いた。エロージョン特性を調べるために MSE 試験機 SBE-301(パルメソ社製)を使用した。投射ノズル口の大きさは 1mm×1mm、試験片と投射ノズルの距離は 4 mm、ノズルエア圧は 0.244MPa、ノズルスラリー圧は 0.201MPa とした。これらの投射条件においてノズルスラリー流量は 75mL/min、ノズルエア流量は 9.4L/min、投射速度は約 156m/s となる。試験により発生したエロージョン痕の深さを高機能表面形状測定システム フォームタリサーフ PGI-1200(テーラーホブソン社製)により測定した。

図 1 に投射時間と各スラリーによるエロージョン深さの関係を示す。いずれのスラリーでもエロージョン深さは投射時間に対してほぼ比例して増加した。また、KOH, NaOH を加えたスラリーではアルカリを加えていない CeO₂ スラリーよりエロージョン深さは大きくなった。一方、Ca(OH)₂ を加えたスラリーでのエロージョン深さは、アルカリを加えていないスラリーとほぼ同じであった。近似直線の傾きからエロージョンレートを算出した結果を表 1 に示す。アルカリを添加しないスラリーによるエロージョンレートを基準とすると、KOH 添加で 1.8 倍、NaOH 添加で 1.6 倍であった。一方 Ca(OH)₂ 添加スラリーではエロージョンレートはアルカリを添加しないスラリーとほぼ同等であり、Ca(OH)₂ の添加はエロージョンに影響を及ぼさないことが分かった。

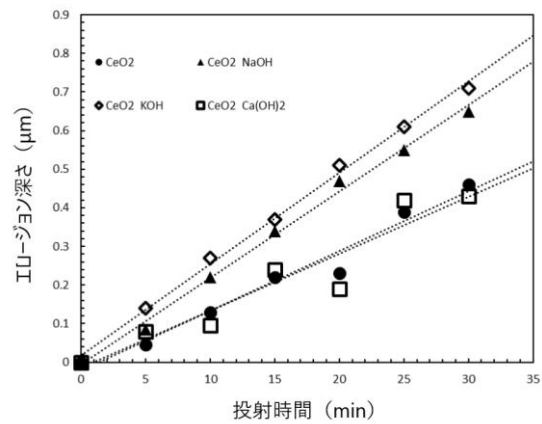
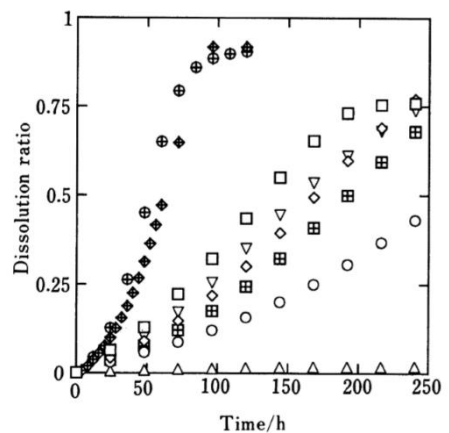


図 1. 投射時間とエロージョン深さ

表 1. エロージョンレート μm/min

アルカリ	なし	KOH	NaOH	Ca(OH) ₂
レート	0.014	0.025	0.022	0.014

図 2 に田中による金属イオンとシリカゲル溶解度の関係³⁾を示す。水(H₂O)への溶解に比べ金属イオンの添加により溶解度が増加している。また、K による効果は Na による効果よりも大きい。田中はそのメカニズムを以下のとおり提案している。アルカリ金属イオンがシリカゲル表面の水素イオンとイオン交換すると、Si-O-Si(シロキサン)結合の結合距離や結合角度が大きくなり、切断が起きやすくなる。また、イオン半径が大きい K⁺が Na⁺に比べてその効果が大きい。シロキサン結合の切断の起こりやすさはエロージョンにも影響していると考えられ、今回の試験において、KOH, NaOH を添加したスラリーでエロージョンレートが大きくなったメカニズムとして、シリカゲルの溶解度と同様にシロキサン結合の切断が起きやすくなったことが考えられる。一方、Ca(OH)₂ の添加においてエロージョンレートの上昇は見られず、KOH や NaOH とは異なる反応機構を示していると考えられ、さらなる研究が必要である。



□: 0.1 M-K ◇: 0.1 M-Na⁽²⁾ ○: 0.1 M-Li 田: 0.1 M-Mg⁽²⁾ ⊕: 0.1 M-Ca⁽²⁾ ⊕: 0.1 M-Sr ▽: 0.1 M-Zn △: H₂O⁽²⁾

図 2. 金属イオンとシリカゲルの溶解度の関係³⁾

- 1) 松原亨他, “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), pp 218-224
- 2) 多田優志他, “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, L043
- 3) 田中美穂, “シリカゲルの溶解に対するアルカリ, アルカリ土類金属イオン及び亜鉛イオンの効果”, 分析化学, Vol.45, No.7, pp.683-687(1996)