

多孔質メンブレンフィルターによる CMPスラリーの粗大粒子低減

日本ポール株式会社 応用技術研究所
角屋 正人

(本稿は、ICPT2014において、原題: "Large Particle Reduction by Porous Membrane Filter" で発表した内容を編集したものです。)

1. はじめに

ろ過は、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 工程においてマイクロスクラッチ (微小研磨傷) 欠陥の発生を低く維持することに貢献してきた。これまでCMPスラリーのろ過には、開孔径が大きく長寿命のデプスフィルター (メルトブローファイバー製) が多く使用されてきた。最近、CMPスラリーの砥粒濃度、砥粒径が低く小さくなる傾向にあり、さらなるマイクロスクラッチ低減のために小孔径で密な構造の多孔質メンブレンフィルターを使用しても、ある程度のろ過寿命が見込めるようになった。

フィルターを新たに評価する際には、CMP工程での評価に先立つスクリーニングとして、ろ液の粗大粒子数 (LPC) を確認することが一般的に行われる。しかし使用されるフィルターのろ過精度が $0.5\mu\text{m}$ より細かくなっている現在では、粒径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 以上のLPCを測定する従来の方法では、フィルター間に違いが見られないことも多い。

そこで、多孔質メンブレンフィルターと従来型のデプスフィルター間のろ液中LPCの違いを示すため、新型のパーティクルカウンターによる $0.2\mu\text{m}$ 以上のLPC測定および、ろ液を通液した評価用フィルターの差圧上昇からのLPC相対比較を試みることにした。本研究では、代表的なろ過精度の細かいデプスフィルターと多孔質メンブレンフィルターを使い、コロイダルシリカスラリーおよびセリアスラリーに対するLPC低減効果を比較した。

2. コロイダルシリカスラリーのろ過

1. 試料

1) 試験液

平均粒径20nm、砥粒濃度20mass%のコロイダルシリカスラリー

2) 試験フィルター

デプスフィルターA: メルトブローファイバー製デプスフィルター
メンブレンフィルターB: ナイロン66製多孔質メンブレンフィルター
ろ過精度 $0.2\mu\text{m}$

2. 試験装置

パーティクルカウンター アキュサイザー^{*1} FXナノ (※1 PSS社の商標)
粒度分布計 ゼータサイザー^{*2} ナノZS (※2 マルバーン社の商標)
コントロールメンブレン試験装置
(図1 参照)

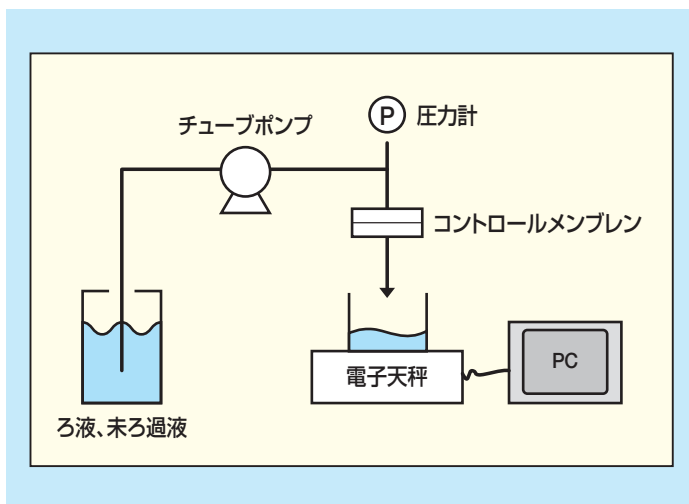


図1: コントロールメンブレン試験装置

3. 試験方法

1) ろ過

コロイダルシリカスラリーを、試験フィルターにより $100\text{g}/\text{min}$ の流量でろ過し、 1kg のろ液を採取した。



2) LPC測定

ろ液および未ろ過試験液中の $0.2\mu\text{m}$ 以上のLPCをパーティクルカウンターにより測定した。

3) コントロールメンブレン試験

孔径 $0.6\mu\text{m}$ トラックエッチメンブレンをコントロールメンブレン（液清浄度の評価用フィルター）として、これに未ろ過試験液、ろ液を 3g/min の定流量で通液し、通液量に対する差圧を測定した。コントロールメンブレンの差圧上昇は、試料中のLPCが少ないほど低く、LPCの指標と考えられている。

4) 粒度分布測定

ろ過により必要な砥粒までが捕捉されていないことを確認するため、各ろ液と未ろ過試験液の粒度分布を粒度分布計により測定した。

4. 結果および考察

図2は、粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以上のLPC測定結果である。ろ液のLPCは、未ろ過試験液に比べ著しく減少した。ろ液間で比較すると、メンブレンフィルターBの方が、デプスフィルターAよりLPCが約10%低かった。しかし差が小さいため、この結果のみで、メンブレンフィルターBの方がデプスフィルターAよりLPC低減に優れていると結論づけるのは困難である。

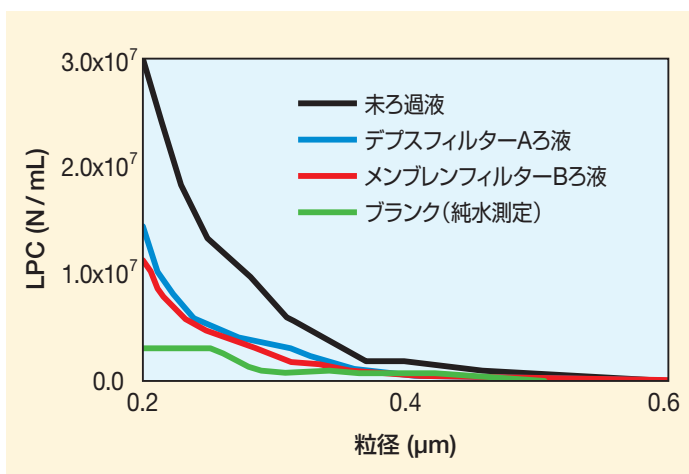


図2：パーティクルカウンターにより測定されたLPCの比較

図3は各ろ液、未ろ過試験液をコントロールメンブレンに通液したときの差圧上昇である。LPCと同様に、ろ液と未ろ過試験液間に顕著な差圧上昇の違いが見られた。ろ液間で比較しても、メンブレンフィルターBとデプスフィルターAの間に明確な差が見られた。

LPC測定結果、コントロールメンブレン試験結果を総合すると、メンブレンフィルターBはデプスフィルターAよりもLPC低減に優れた性能と言える。粒度分布測定によると、各ろ液と未ろ過試験液の粒度分布に差は無かった。研磨に必要な砥粒が除去されずにフィルターを通過していることを確認した。

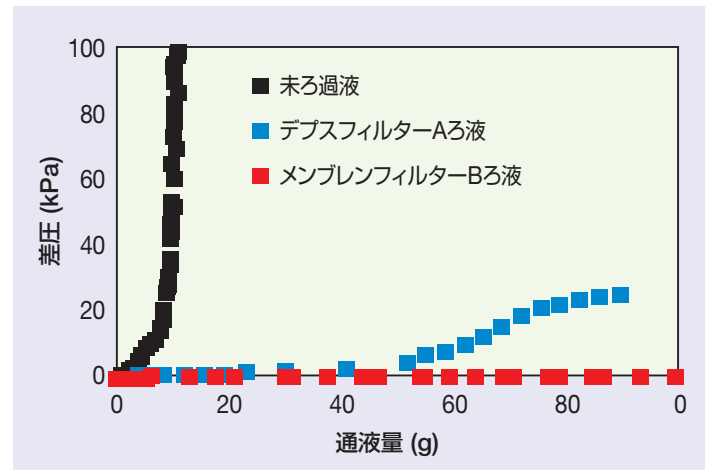


図3：コントロールメンブレンの差圧上昇比較
流量 3g/min 、温度 $18.3\sim 19.4^\circ\text{C}$ 孔径 $0.6\mu\text{m}$ トラックエッチメンブレンをコントロールメンブレンとして使用

3. セリアスラリーのろ過

1. 試料

1) 試験液

平均粒径 120 nm 、砥粒濃度 $2\text{ mass\%}$ のセリアスラリー

2) 試験フィルター

デプスフィルターA：メルトブローファイバー製デプスフィルター

メンブレンフィルターB：ナイロン66製多孔質メンブレンフィルター

ろ過精度 $0.2\mu\text{m}$

メンブレンフィルターC：ナイロン66製多孔質メンブレンフィルター

ろ過精度 $0.45\mu\text{m}$

2. 試験装置

パーティクルカウンター、粒度分布計、コントロールメンブレン装置は、2.2記載の装置と同じ。

3. 試験方法

1) ろ過、LPC測定、粒度分布測定

前記試験と同じ方法。

2) コントロールメンブレン試験

未ろ過試験液、ろ液を純水により2倍希釈した後に通液したことを以外は、前記試験と同じ方法。

4. 結果および考察

メンブレンフィルターBについては、試験液ろ過時に急激な差圧上昇を示したため以降の検討は行わなかった。

図4は、粒径 $0.2\mu\text{m}$ 以上のLPC測定結果である。メンブレンフィルターCろ液のLPCは未ろ過試験液に比べ6%減少したが、差が小さいため、この結果のみでメンブレンフィルターCが本スラリーのLPC低減に寄与すると結論づけるのは困難である。

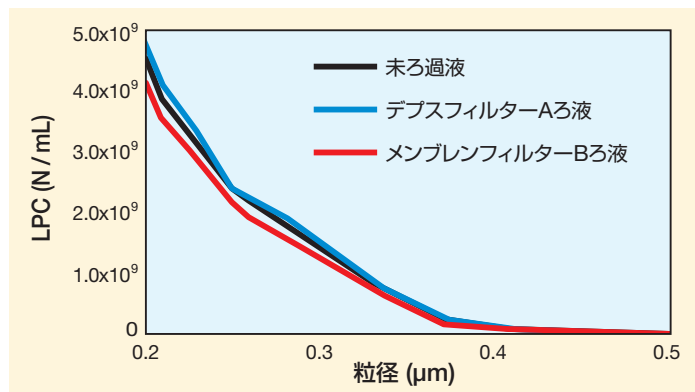


図4：パーティクルカウンターにより測定されたLPCの比較

図5は、各ろ液、未ろ過試験液をコントロールメンブレンに通液したときの差圧上昇である。メンブレンフィルターCろ液と未ろ過試験液間で顕著な差が見られた。LPC測定結果、コントロールメンブレン試験結果を総合すると、メンブレンフィルターCは本スラリーのLPC低減に寄与する性能と言える。粒度分布測定によると、各ろ液と未ろ過試験液の粒度分布に差は無かった。研磨に必要な砥粒が除去されずにフィルターを通過していることを確認した。

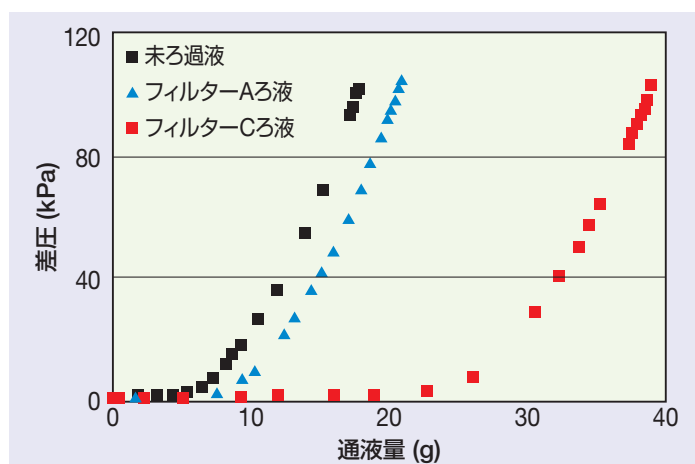


図5：コントロールメンブレンの差圧上昇比較
2倍希釈後通液、流量3g/min、温度20.7～22.1℃孔径0.6μmトラックエッチメンブレンをコントロールメンブレンとして使用

3) ビーズミル

ビーズミルDMS-65（アシザワファインテック製）

3. 試験方法

- 1) コロイダルシリカスラリーを100℃で加熱、乾燥させシリカ粒子塊を得た。
- 2) 粒子塊を純水とともにビーズミルに入れ粉碎し、凝集シリカ粒子の懸濁液を作成した。
- 3) 水分散液の粒度分布、粒子濃度を測定した。
- 4) 粗大粒子の少ないコロイダルシリカスラリー（メンブレンフィルターBろ液）に、凝集シリカ粒子が10ppmの濃度になるように懸濁液を加えた。
- 5) スラリーをコントロールメンブレン（孔径0.6μmトラックエッチメンブレン）に通液し、差圧の上昇を測定した。
- 6) 通液後のコントロールメンブレンを通水洗浄、乾燥させ、表面を走査型電子顕微鏡により観察した。

4. 結果、および考察

図6は、コントロールメンブレンの差圧上昇である。比較対照のために、図3に示した未ろ過スラリー、メンブレンフィルターBろ液を通液したときの差圧を併せて記載した。メンブレンフィルターBろ液を通液したとき、コントロールメンブレンにほとんど差圧上昇は無いが、10ppmの凝集粒子を添加したスラリーを通液すると急激に差圧上昇し、未ろ過スラリーを通液した場合に近くなった。他方、凝集粒子の10ppm懸濁液を通液しても差圧上昇は無かった。この結果は、高濃度で微小なシリカ分散粒子中に、粗大な凝集シリカ粒子が低濃度であっても混在することによりコントロールメンブレンの差圧が上昇することを示唆している。

フィルターに捕捉された粗大粒子が、フィルターを通過する微小粒子の凝集を誘発することが報告^[1]されており、コントロールメンブレン上でも同じ現象が起こり、閉塞の進行が加速されると想定される。

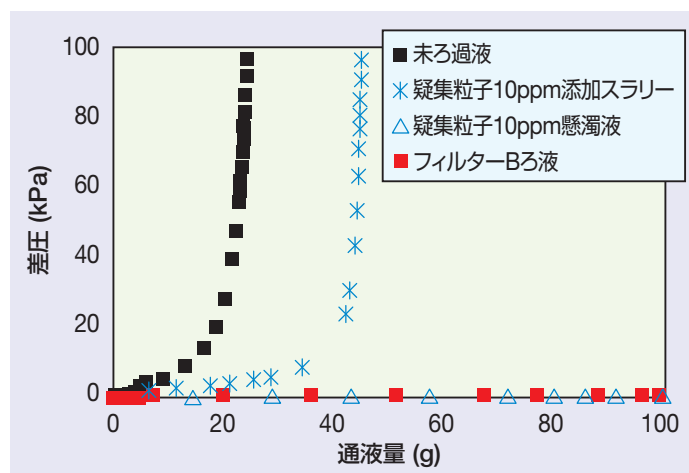


図6：コントロールメンブレンの差圧上昇比較
流量3g/min、温度22.6～23.5℃孔径0.6μmトラックエッチメンブレンをコントロールメンブレンとして使用

4. コントロールメンブレン試験の粗大粒子検出感度

1. 目的

前記試験のろ液清浄度評価で用いた「コントロールメンブレン試験」が、スラリー中に混在する粗大粒子を高感度で検出する方法であることを示す。

2. 試料、装置

1) 試験液

前記試験と同じコロイダルシリカスラリー。

2) 粒度分布計、ろ過装置

前記試験と同じ装置。



図7は、凝集粒子添加スラリーを通液した後のコントロールメンブレンの状態である。多数の粒子が見られるが、角のある粒子は添加した凝集粒子、その他は分散シリカ粒子がコントロールメンブレン上で凝集したものと考えられる。

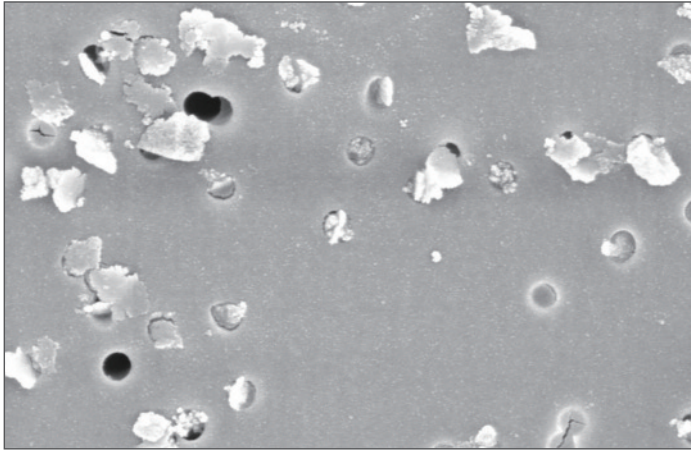


図7：通液後コントロールメンブレンの捕捉粒子

5. おわりに

多孔質メンブレンフィルター、デプスフィルターによりCMPスラリーをろ過し、LPC低減効果をパーティクルカウンターとコントロールメンブレン試験により評価した。その結果、両者の併用が多孔質メンブレンフィルターによるLPC低減を示すために有効であるとわかった。

参考文献

- [1] 渡辺史武、廣瀬聡、塚崎和生、角屋正人、沼口徹、「CMP用研磨スラリー (SiO₂)のフィルター寿命に対する粗大粒子の影響」、化学工学会第39回秋季大会要旨集、A209、2007年

お問い合わせ

詳しい内容につきましてご質問がありましたら、下記までお問い合わせください。

【マイクロエレクトロニクス事業部】TEL.03-6901-5700