

30nm液中パーティクルカウンターを用いた高温硫酸中のフィルター除粒子性能評価

日本ポール株式会社 応用技術研究所
高倉 知征

本稿は、ISSM 2015で発表した論文、原題 "Evaluation of particle removal efficiency of filters in high temperature sulfuric acid using 30 nm liquid particle counter" をもとに、日本語版として編集したものである。

1. はじめに

半導体デバイスのデザインルールの微細化は年々進んでいくため、その製造工程中での微小パーティクルの管理レベルもそれに伴い厳しくなっている。微小パーティクルを管理していく上でろ過は重要な役割を担っており、したがって、各製造プロセス中で適切なフィルターを選定していくことが大切である。フィルターを選定する際の基準の一つとしては、ろ過精度が挙げられる。これは、そのフィルターがどの程度のサイズのパーティクルを除去するかを示したものだ。

半導体製造プロセス中で使用されるようなフィルターのろ過精度は、常温の純水中における試験によって決められている^[1]。しかしながら、実際の製造プロセスにおいては、フィルターは様々な薬液や温度条件中で使用され、一般にそうした条件化では、フィルターの除粒子性能は標準条件（常温の純水）下とは異なることが経験的に知られている。そこで、実際に使用される薬液中で実際の除粒子率（Particle Removal Efficiency, PRE）を知っておくことが重要となる。

半導体洗浄プロセスにおいて、高温の硫酸は一般的によく使われる薬液であり、この薬液中でのフィルター除粒子性能についてはいくつかの報告がある。一つは最小可測粒径60nmの液中パーティクルカウンター（Liquid Particle Counter, LPC）を用いて120℃硫酸中で評価したもの^[2]で、もう一つは、最小可測粒径40nmの液中パーティクルカウンターを用いて150℃硫酸中で評価したもの^[3]である。

しかし、これらの液中パーティクルカウンターの可測範囲は最先端の半導体製造プロセスで使用されるフィルターのろ過精度（＜20nm）よりも粗く、より微細な範囲での評価が望ましい。本研究では、現時点でこの薬液中で使用できる最も微細な最小可測粒径30nmの液中パーティクルカウンターを用いた評価を実施し、可測範囲と除粒子率との関係を議論した。また、薬液の流量が除粒子率に与える影響についても調べた。

2. 実験

1. 試験系

図1の薬液循環ラインを試験系として採用した。このラインにおいて、96%硫酸（電子工業用）を循環させた。温度は、枚葉式ウエハ洗浄装置において採用される典型的な条件として90℃に設定した。粒子を分散させた液（チャレンジ液）を定量ポンプを用いて薬液槽に添加した（チャレンジ）後、試験フィルターの1次側と2次側に設けたサンプリングラインからLPCを用いて薬液循環ライン中の粒子を計測した。LPCは最小可測粒径30nmのRION KS-19Fを用い、（＞30nm）、および（＞40nm）のレンジでの測定を行った。

粒子のチャレンジは2回実施し、1台のLPCを使って、はじめにフィルター2次側、次に1次側の粒子計測を実施した。チャレンジ液としてはアルミナナノ粒子（Sigma-Aldrich, ＜50nm）を純水中に分散させたものを用いた。

図1に示すように、硫酸は試験ライン中を循環するが、試験フィルターのろ過は2次側に設置したクリーンアップフィルターにより、実質的にシングルパスとなる。この試験では、ろ過精度12nmのPTFE膜フィルターをクリーンアップフィルターとして用いた。最終的に、試験フィルターの除粒子率（PRE）は次の式によって表される。

$$PRE = 100 \times (\text{Count}_{\text{up}} - \text{Count}_{\text{down}}) / \text{Count}_{\text{up}} \quad (1)$$

この式で、 Count_{up} は試験フィルター1次側のパーティクルカウント値、 $\text{Count}_{\text{down}}$ は試験フィルター2次側のパーティクルカウント値である。

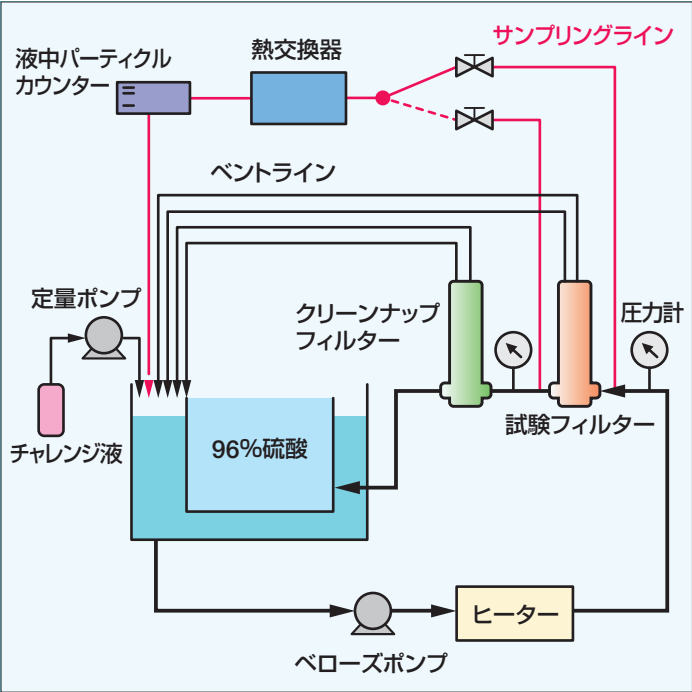


図1：高温硫酸中のフィルター除粒子性能試験のためのライン

2. 液中パーティクルカウンターの評価

一般に、粒子濃度が高い領域ではLPCの計数損失のために、実際の粒子濃度とLPCのカウント値は線形の関係から外れる。今回の試験において、計数損失がないことを確認するために、除粒子性能評価の前に、粒子濃度とLPCカウント値の関係を調べた。この評価においても、図1と同じ試験系を使用した。

試験フィルターの位置にこの評価のためのフィルターを設置し、1次側のカウント値がバックグラウンドレベルであることを確認した後、ある濃度のチャレンジ液を添加して、その時のカウント値を計測した。以上の操作を、粒子の濃度を変えて数回繰り返し、最終的に、実際にチャレンジした濃度と、そのときのカウント値をプロットした。

3. 除粒子性能評価

上記の準備の後、90℃の96%硫酸中で5種類のPTFEフィルターの除粒子率を評価した。除粒子率は、(> 30nm)と (> 40nm) の2種類の計測レンジで算出した。表1は今回の評価条件をまとめたものである。

はじめに、FilterA～Eを流量10L/minでそれぞれ1個ずつ評価した。薬液の違いが除粒子率に与える影響を調べるために、FilterAについては、90℃の96%硫酸中での評価の後に、同様の手法で室温の純水中で流量15L/minでの除粒子率を評価した。次に、流量が除粒子率にどのように影響するかを調べるために、もう1個FilterAを用意し、90℃の96%硫酸中で流量15L/minにて評価し、流量10L/minの結果と比較した。

表1：除粒子性能評価条件のまとめ

項目	条件
試験ライン	薬液循環ライン
流体	96%硫酸
温度	90℃
チャレンジ粒子	アルミナナノ粒子 (Sigma-Aldrich, < 50 nm)
粒子計測	液中パーティクルカウンター (RION KS-19F, > 30 nm)
試験フィルター	Pall PTFEフィルター (Filter A～E)

3. 実験の結果と考察

1. 液中パーティクルカウンターの評価

図2は様々な濃度のチャレンジ液に対するLPCのカウント値を、(> 30nm) および (> 40nm) のレンジで示したものである。

濃度が低い領域では、LPCのカウント値は、実際の粒子濃度に応じて線形に増加していくが、高い濃度になると、カウント値が線形の関係から外れていくことがわかる。この傾向は、(> 30nm) のレンジでより顕著である。この結果を考慮して、一連の評価は全て粒子濃度0.2ppb未満で実施することとした。

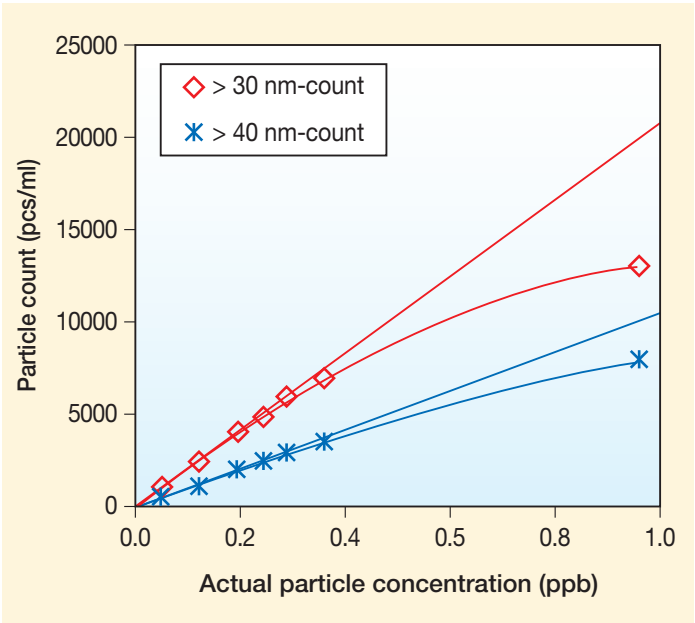


図2：チャレンジ濃度とLPCのカウント値の関係

LPCはRION KS-19Fを用い、(> 30nm) および (> 40nm) のカウント値を示している。



2. 除粒子性能評価

図3は、(> 30nm) および (> 40nm) のレンジで90℃の96%硫酸中での除粒子性能を評価した結果である。(> 40nm) のレンジでは、除粒子率は95～99%であり、フィルターごとに大きな違いは見られない。一方、(> 30nm) のレンジでは、除粒子率は83～94%に低下し、また各フィルター間の違いはより顕著に見える。

これらの結果は、より微細な領域 (> 30nm) での粒子計測が各フィルターの除粒子性能の違いを観測するのに有効であることを示している。また、図4に示した室温の純水中でのFilterAの除粒子率はどちらの測定レンジでも99.5%以上を示した。これはFilterAのろ過精度が12nmであるので理にかなった結果である。しかし、測定の分解能という観点から、この測定方法は室温の純水中でろ過精度12nmのフィルター性能を正しく評価するのには適切でないと言えるだろう。

一方、90℃の96%硫酸中では、フィルター定格付けの時の条件下よりも除粒子率が低下するため、LPCの微細なレンジ (> 30nm) はフィルターのろ過精度よりも粗い領域ではあるが、フィルターの性能を適切に評価できる。

この除粒子率の低下についてはいくつかの要因が考えられる。液中のろ過において、除粒子率は薬液、粒子、フィルター膜の間の相互作用に影響される。また、PTFE膜の膨張係数の温度依存性も膜の状態に影響する可能性があるだろう。こうした要因や、高温の硫酸中での除粒子率の低下を防ぐ方策についてはさらなる研究開発が必要である。

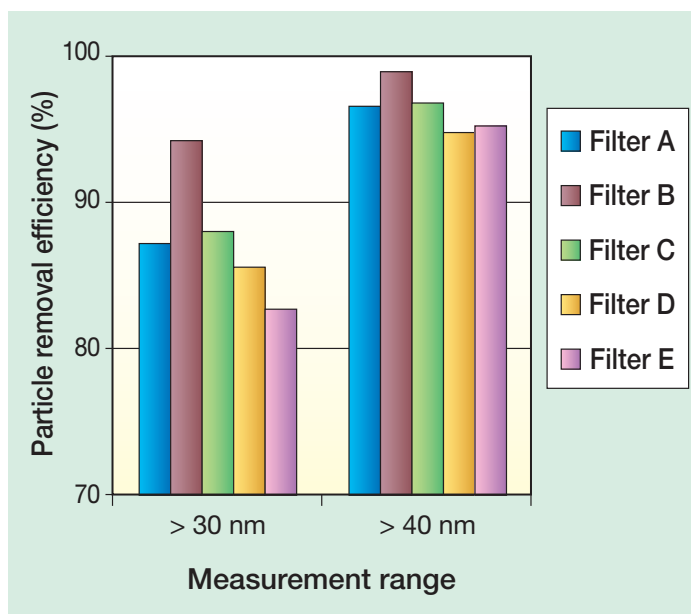


図3：液中パーティクルカウンターによる90℃硫酸中の除粒子性能評価結果

2種類の計測レンジ (> 30 nm) と (> 40nm) から求めた除粒子率を示している。FilterA～Eをそれぞれ1個ずつ評価した。流量は全て10L/min。

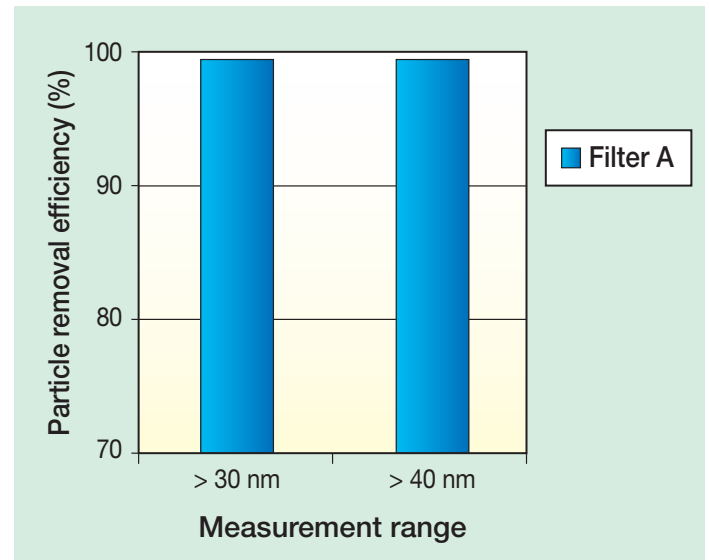


図4：液中パーティクルカウンターによる室温の純水中でのFilterAの除粒子性能評価結果

この評価は図3の評価の後に実施した。

2種類の計測レンジ (> 30nm) と (> 40nm) から求めた除粒子率を示している。どちらの計測レンジでも99.5%以上の除粒子率を示した。流量は15 L/min。

90℃の96%硫酸中で、流量が除粒子率に与える影響を見るために、2個のFilterAをそれぞれ流量10および15L/minで評価した結果を図5に示す。この結果から、流量10と15 L/minでの除粒子率は同等程度であることがわかる。

一般に、フィルターのろ過のメカニズムとして、吸着の作用が働いている場合、除粒子率は流量が上がるにつれて低下する^[4]。したがって、今回の試験の流量の範囲では吸着の効果はほとんど働いていないことが示唆される。

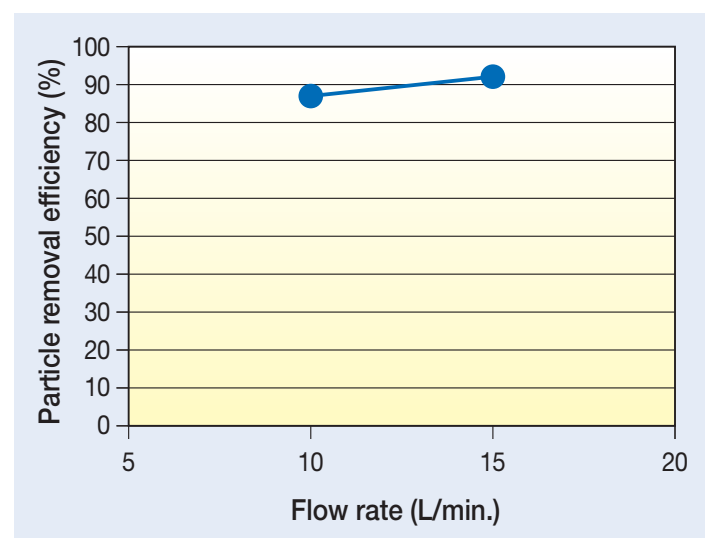


図5：2個のFilterAを90℃硫酸中でそれぞれ10および15L/minで除粒子性能評価した結果

流量10L/minのデータは図3の結果と同じもの。



3. 実際の洗浄装置におけるろ過性能のシミュレーション

実際のウエハ洗浄においてフィルターが使用される典型的な系は図6のようなものである。このような系において、薬液タンク内の粒子数の時間変化は次のように表すことができる^[5]。

$$C = C_i \times \exp(-QEt / V), \quad (2)$$

ここでCは薬液タンク中の粒子数、 C_i は初期の粒子数、Vはライン中の薬液の体積、Qは循環流量、Eはフィルターの除粒子率、tは初期からの経過時間である。

式(2)は、粒子が除去されるのにかかる時間は除粒子率だけでなく、流量にも依存することを示している。

図7は薬液タンク中の粒子除去についてのシミュレーションの結果である。このシミュレーションでは、90℃の96%硫酸中の値として除粒子率90%と、流量10および15L/minを適用した。また、比較のために流量10L/minで除粒子率100%と仮定したときの結果も加えた。

これらの結果は、流量を上げると顕著に粒子除去速度が上がり、その効果は、今回シミュレーションした範囲の除粒子率の違いよりも大きいことを示している。

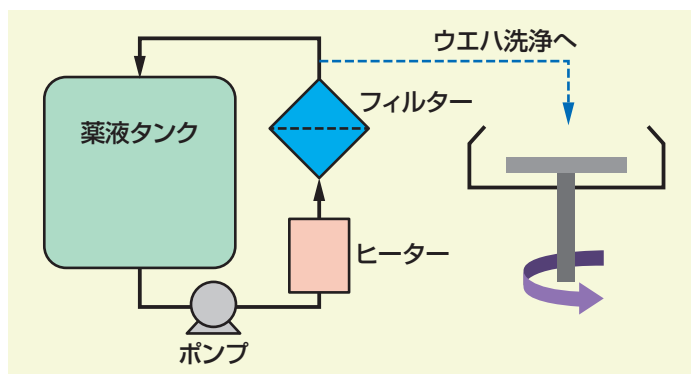


図6：枚葉式ウエハ洗浄装置において高温硫酸のろ過が適用されるシステムの模式図

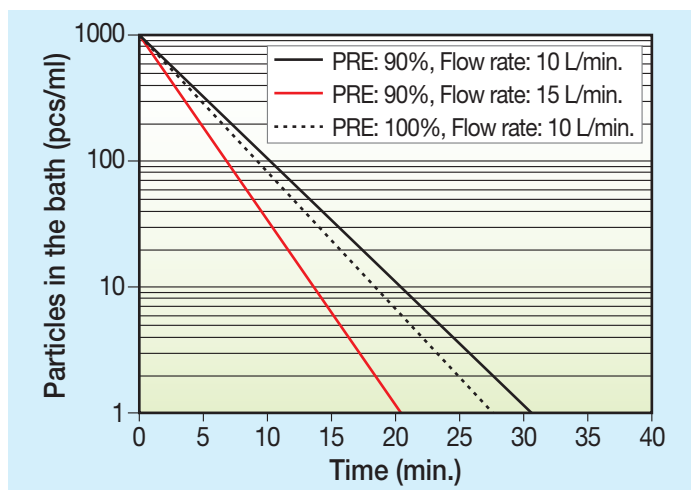


図7：図6に示した系における粒子数の時間変化のシミュレーション

除粒子率と流量が粒子数の挙動に与える影響の違いが描かれている。式(2)を使って計算した。 $C_i=1000\text{pcs/mL}$ 、 $V=40\text{L}$ とした。

4. 終わりに

最小可測粒径30nmの液中パーティクルカウンターを用いて、90℃の96%硫酸中で複数のPTFEフィルターの除粒子性能評価を実施した。この薬液中で、5個のPTFEフィルターは流量10L/minの条件で、(> 40nm) のレンジでは95～99%の除粒子率を、(> 30nm) のレンジでは83～94%の除粒子率を示した。したがって、より微細なレンジ (> 30nm) での粒子計測は、各フィルターの除粒子率の違いをより顕著に示すことがわかった。

この評価の後に、そのうち1個のフィルター (FilterA, ろ過精度12nm) について、フィルターの定格付けと同じ条件である室温の純水中でも除粒子率を評価したところ、(> 30nm) および (> 40nm) の両方のレンジで除粒子率が99.5%以上となることがわかった。

このことから、90℃の96%硫酸中では、フィルター定格付け時の条件に比べて、除粒子率が低下することがわかった。また、90℃の96%硫酸中で流量10と15L/minの除粒子率が同等程度であったことは、このろ過条件下で吸着の効果がほとんど働いていないことを示唆している。このような場合、より高い流量でのろ過が実際のウエハ洗浄システムにおける粒子除去の速度を改善するのに有効であることがシミュレーションから示された。

参考文献

- [1] T. Mizuno et al., IEEE transactions on semiconductor manufacturing Vol. 22, No. 4, 2009, pp. 452-461.
- [2] T. Nagafuchi et al., Solid State Phenomena Vols. 145-146, 2009, pp. 69-72.
- [3] 高倉知征, 都築修一, 第75回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 2014 (17p-A14-6).
- [4] T. Umeda et al., Proceedings of SPIE Vol. 9051 90511G, 2014.
- [5] M. Nose et al., ISSM 2007, YE-P-070.

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