

70℃希塩酸水溶液中における フィルターの除粒子性能評価

日本ポール株式会社 応用技術研究所
高倉 知征

(本稿は、第63 回応用物理学会春季学術講演会(講演番号：19p-S223 -10)で発表した内容をもとに編集したものです。)

1. はじめに

半導体製造用途のフィルターのろ過精度を決めるための試験(除粒子性能試験)は、室温の純水中で実施されるのが一般的である。^[1] 実際の現場では、フィルターは様々な薬液・温度の中で使用されており、一般に、その除粒子性能は薬液・温度条件によって変化する。(図1参照)

そこで、我々は半導体製造プロセスで使用されることの多い薬液にターゲットを絞って、実際の薬液中でのフィルター除粒子性能を評価する試みを以前より行ってきた。(表1参照) このうち、室温のpH1塩酸中での評価^[2]は、半導体洗浄において一般的に使用されるSC2(過酸化水素水・塩酸の混合水溶液)中でのフィルター評価を目標とした最初のステップとして実施したものである。

今回、より実際の使用条件に近い70℃のpH1塩酸中でフィルターを評価できる試験系を構築し、評価を実施したので報告する。

ろ過精度を決めるための試験
(除粒子性能試験)

半導体製造プロセスなどにおいて
実際にフィルターが使用される状況



図1：フィルターが使用される条件

表1：過去の実液中でのフィルター除粒子性能評価検討のまとめ

薬液	試験温度	メンブレン材質とろ過精度	試験粒子(チャレンジ粒子)	粒子測定手法	試験系
pH1塩酸 ^[2]	室温	表面改質PTFE (15 nm) HAPAS (10 nm)	ジルコニアナノ粒子	ICP - MS	47 mm径のメンブレンで試験
96%硫酸 ^[3]	90℃	表面改質PTFE (12 nmなど)	アルミナナノ粒子	30 nmパーティクルカウンター	薬液循環ラインを使用し、カートリッジフィルターで試験

2. 実験

1. 試験系

試験系として、図2に示した薬液循環ラインを採用した。室温の評価の際には、47mm径のメンブレンを用いて試験を実施したが、今回70℃に昇温する都合上、このような試験ラインとした。このラインに試験フィルターを設置し、pH1の塩酸を70℃で一定流量にて循環させつつ、試験フィルター1次側に、試験粒子として粒径約10nmのジルコニアナノ粒子を添加した。添加後、フィルター1次側と2次側の液をサンプリングして、ICP - MSでジルコニアナノ粒子中のZrを測定することにより除粒子率を算出した。ジルコニアナノ粒子は室温での評価のときと同じものを用いた。

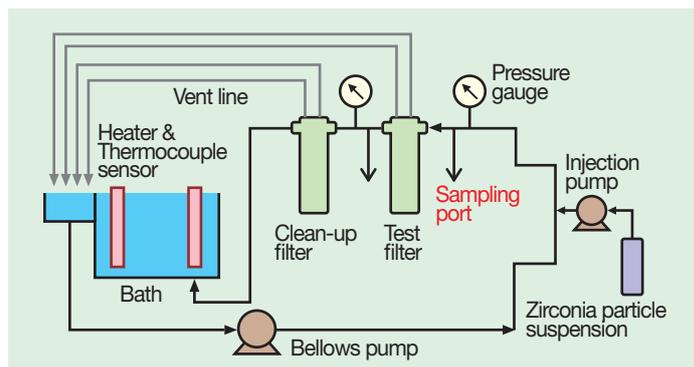


図2：フィルター除粒子性能評価に使用した試験系の模式図



2. 試験フィルター

このラインでは薬液は循環するが、粒子が試験フィルターからわずかに流出したとしても、試験フィルターの2次側に設置した別のフィルター（クリーンナップフィルター）によって除去されると想定される。したがって、試験フィルターに対して、粒子は実質シングルパスとなっている。

試験フィルターは、ろ過精度10nmの表面改質PTFEメンブレン、および高非対称ポリアリールスルホン（HAPAS：Highly Asymmetric Polyarylsulfone）メンブレンを使用したカートリッジフィルターである。これらはそれぞれ異なる膜面積をもつ製品であるが、試験時には膜面積当たりの流量がおおよそ同じになるように試験流量を調整した（表2参照）。

表2：除粒子性能評価試験に用いたフィルターの詳細と試験条件

フィルター製品名	XプレスクリーンG2	ウルチプリーツSP DR
メンブレン材質	表面改質PTFE	高非対称ポリアリールスルホン (HAPAS)
ろ過精度	10 nm	10 nm
膜面積	2.8 m ²	0.98 m ²
試験流量	16.7 L/min	6.8 L/min
単位面積当たりの流量	6.0 L/min/m ²	6.9 L/min/m ²

3. 実験の結果と考察

結果を図3に示す。どちらのフィルターも、ろ過精度と同等の粒径（約10nm）のジルコニアナノ粒子に対して十分な除粒子率を示した。実際の使用状況を想定した70℃という温度においても、除粒子率が低下するような現象は見られなかった。この結果は、90℃の硫酸中ではPTFEフィルターの除粒子率が顕著に低下する^[3]のとは対照的である。

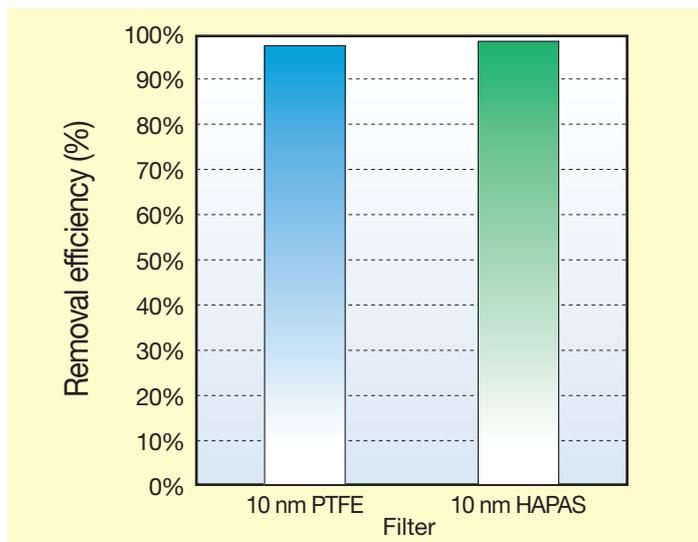


図3：フィルターの除粒子性能評価試験の結果

図4に、室温のpH1.5塩酸水溶液中の各メンブレンとジルコニアナノ粒子のゼータ電位測定結果を示す。HAPASフィルターと表面改質PTFEフィルターはどちらも同等程度の除去率を示したが、希塩酸中でそれぞれ異なったゼータ電位を示すことがわかる。

フィルターの粒子除去のメカニズムには、“ふるい”の効果やメンブレンへの静電的な吸着の効果があるが、HAPASフィルターは、ジルコニアナノ粒子と同符号のゼータ電位を示したことから、この薬液中においては、“ふるい”の効果がより高く働いていると推測される。

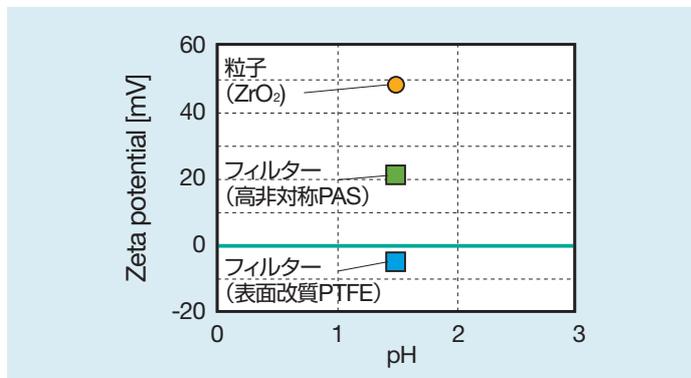


図4：室温のpH1.5塩酸水溶液中の各メンブレンとジルコニアナノ粒子のゼータ電位測定結果^[2]

4. まとめ

半導体洗浄に実際に使用される薬液中でのフィルター除粒子性能を評価する一環として、70℃のpH1塩酸中で除粒子性能試験系を構築した。室温の評価では4.7mm径のメンブレンを使って試験したが、70℃での評価では薬液循環ラインを使用し、カートリッジフィルターで試験を実施した。

この試験系を用いて、ろ過精度10nmの表面改質PTFE、およびHAPASフィルターを70℃のpH1塩酸中で評価した結果、これらのフィルターは当該薬液中で十分に高い除粒子率を示すことがわかった。

参考文献

- [1] T. Mizuno, A. Namiki, and S. Tsuzuki, IEEE Trans. Semicond. Manuf., Vol. 22, No. 4, pp. 452-461, 2009.
- [2] 橋本正利, 都築修一, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 28P-G8-14, 2013.
- [3] T. Takakura and S. Tsuzuki, Joint Symposium (e-Manufacturing & Design Collaboration and ISSM) 2015.

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