

IPA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、ISSM 2016で発表した論文、原題 "Particle removal efficiency evaluation of filters in IPA" 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

イソプロピルアルコール (Isopropyl alcohol, IPA) は半導体製造プロセスにおけるウエハ乾燥工程において一般的に使用される薬液である。半導体デバイスの微細化が進むにつれて、IPA中の汚染の制御レベルも厳しくなっている。こうした汚染を低減するためろ過技術は重要な役割を担っており、IPA中の汚染の制御レベルとともに、フィルターが除去すべき粒子サイズもより微細になってきている。IPA中のフィルターにとって、粒子除去性能以外の重要な点はフィルター自体からの溶出物を最小限にすることである。この観点から、従来IPA中で最も一般的に使用されていた高密度ポリエチレン (high density polyethylene, HDPE) メンブレンを使用したフィルターにかわり、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoroethylene, PTFE) メンブレンフィルターがより多く使用されるようになってきている。

フィルターのろ過精度に関して、純水中の試験粒子 (チャレンジ粒子) としては、メルカプトコハク酸 (mercaptosuccinic acid, MSA) で被覆した金ナノ粒子 (Au MSA) が使用されている。ここで、MSAは金ナノ粒子がメンブレンに吸着する作用を低減させる効果がある^[1]。これは、粒子の除去がもたらす“ふるい”の効果によって行われるため、フィルターにとって最も不利な条件となる。しかしながら、一般にフィルターの除粒子性能は使用される薬液やその温度に影響を受ける。したがって、実際の薬液中における除粒子性能を知っておくことはフィルターを適切に使用する上で重要である。このような背景から、我々はこれまでに硫酸中^[2, 3]や希塩酸^[4, 5]中での除粒子性能評価手法を開発してきた。この記事では、これら実際の薬液中での評価の一環として、IPA中での除粒子性能評価方法について報告する。

2. 実験

試験フィルターとして、ポール製のろ過精度10nmの表面改質 (surface-modified) PTFEメンブレンを用いた。これは最先端の半導体デバイス製造プロセスで使われているフィルターの一つである。

試験粒子に関して、通常純水中の評価で使用されるAu MSAはIPA中では安定に分散しない^[6]。そこで、その代わりに試験フィルターのろ過精度 (10nm) に近いサイズを持つ3種類の粒子を選定した。フィルターの除粒子性能には粒子の静電的な性質が影響するため、それぞれの粒子は異なる静電的な性質を持つものを選んだ。使用した粒子は、ポリエチレンイミン (Polyethylenimine) で被覆したプラチナ粒子 (Pt PEI, 田中貴金属工業製)、ジルコニア粒子 (ZrO₂, 日産化学製)、ポリビニルピロリドン (Polyvinylpyrrolidone) で被覆した金粒子 (Au PVP, 田中貴金属工業製) の3種類である。これらの粒子について、あらかじめIPA中での粒子サイズ分布とゼータ電位を調べた (Zetasizer Nano ZS, Malvern)。

フィルターのチャレンジ試験はこれらの粒子を用いて、図1の試験系により行った。はじめに、それぞれの粒子を電子工業用グレードのIPAに添加しPFA容器に入れた。次に、粒子を添加したIPA (influent) をそれぞれのメンブレンで流量5mL/min.にてろ過し、ろ液 (effluent) をサンプリングボトルに採取した。その後、

それぞれのチャレンジ液中のAu、Pt、Zrの濃度 (=C₀) とろ液中の濃度 (=C) をICP-MS (7700s, Agilent) により定量し、最終的に除粒子率 (= [1-C/C₀] × 100) を計算した。参考のために、純水中での粒径10nmのAu MSAでの試験も実施した。また、データの比較のために、ろ過精度10nmのHDPEフィルターに対してIPA中でPt PEIを使った試験も実施した。

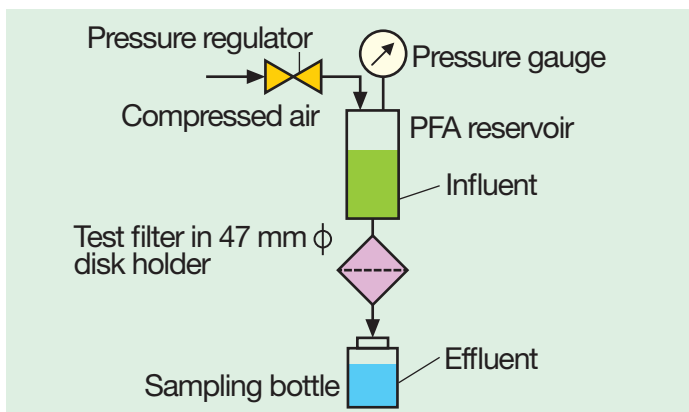


図1：フィルターメンブレンの除粒子性能評価に使用した試験系の模式図。印可圧力を調整することにより定流量 (5mL/min.) となるようにした。



3. 実験の結果と考察

図2に示したように、IPA中で3種類の粒子のサイズは多少のばらつきはあるが、どれもおよそ10nmであることがわかる。Pt PEIはわずかに10nmよりも小さく、ZrO₂はわずかに10nmよりも大きい。この結果から、これらの粒子がIPA中で分散しており、したがってフィルターの除粒子性能評価に使用できることがわかった。なお、過去に報告しているが、純水中の除粒子性能評価に使用している金ナノ粒子を純水中で測定すると、10nmに粒径分布のピークを持つことがわかっている^[1]。

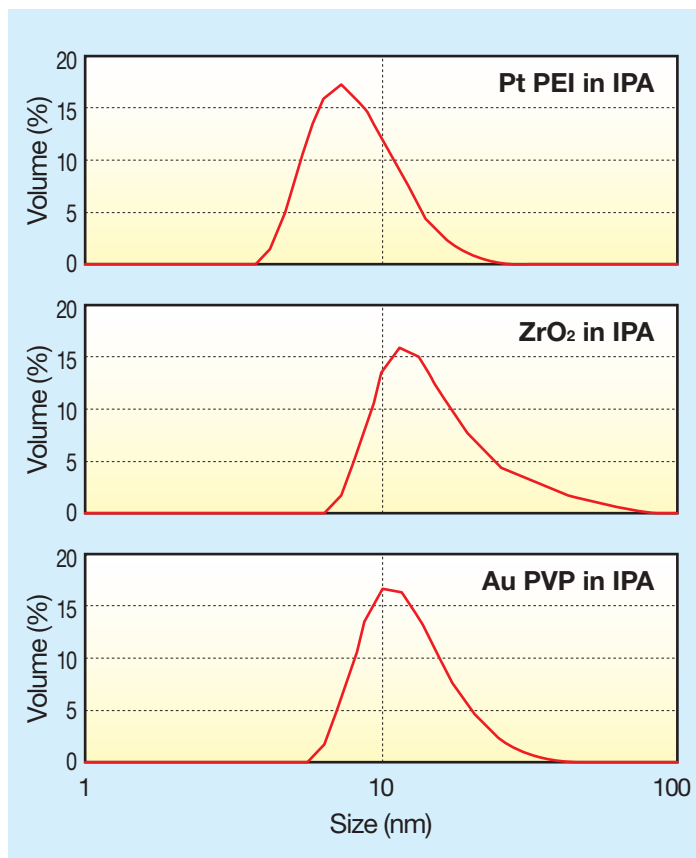


図2：IPA中の粒子サイズ分布。
3種類の粒子をIPA中のチャレンジ試験に使用した。粒子サイズは多少のばらつきはあるが、どれもおよそ10nmであることがわかる。Pt PEIはわずかに10nmよりも小さく、ZrO₂はわずかに10nmよりも大きい。

図3に示したように、IPA中において、Pt PEIは正の、Au PVPは負のゼータ電位を持ち、またZrO₂のゼータ電位は0付近の値であることがわかった。

ZrO₂の粒径分布は液調整後24時間は変化しなかったが、1週間後には凝集傾向が見られた。これはこの粒子がIPA中で0に近いゼータ電位を示していることと関係していると思われる。ZrO₂に関しては、液調整後5時間以内にフィルターの試験に使用した。なお、ZrO₂のゼータ電位がIPA中で0付近になるという結果は、ウエハ洗浄プロセスにおける実際の汚染物質の一つと想定されるシリカ粒子やシリコン粒子と似た振る舞いである^[7]。

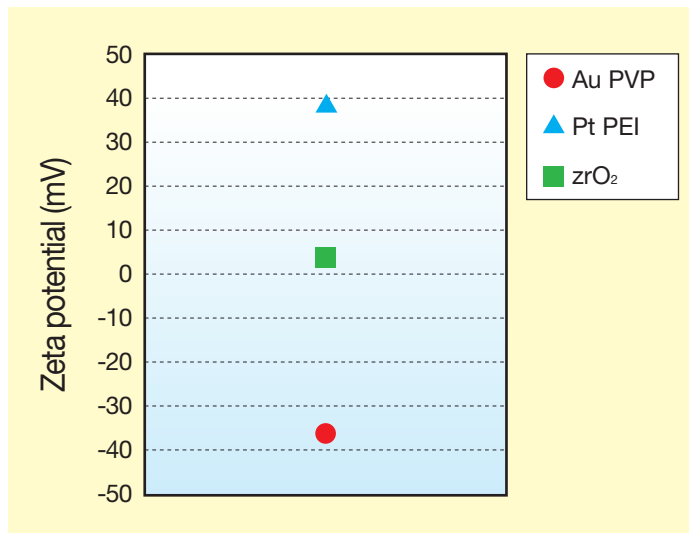


図3：IPA中で測定した3種類の粒子のゼータ電位の値。
これらの粒子をIPA中でのチャレンジ試験に使用した。

図4はろ過精度10nmの表面改質PTFEメンブレンのIPA中の3種類の粒子に対する除粒子率を示したものである。それぞれの粒子はいくらか粒径の大きさに違いがあるものの、全ての粒子に対して十分に高い除粒子率を示すことがわかる。概して、この表面改質PTFEメンブレンは3種類のそれぞれ異なったゼータ電位（正負、および中性）をもつ粒子を効果的に除去したことから、IPA中に存在するであろう様々な粒子を除去できる性能があると考えられる。

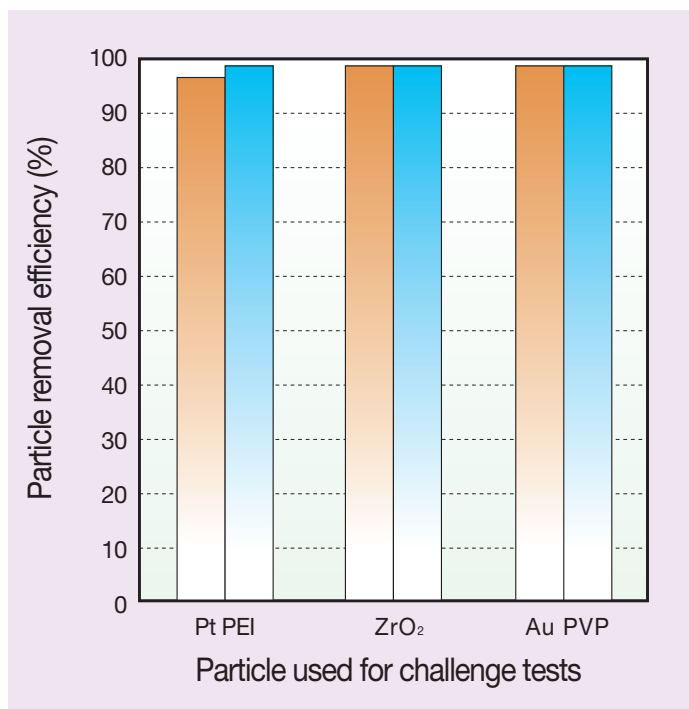


図4：ポール製のろ過精度10nmの表面改質PTFEメンブレンをIPA中で3種類の粒子を用いてチャレンジ試験した結果。
各粒子についてそれぞれ2回試験した。



図5は純水中とIPA中でのろ過精度10nmの表面改質PTFEメンブレンとHDPEメンブレンの除粒子率の比較である。純水中とIPA中とで除粒子率に顕著な違いがあることがわかる。純水中では、どちらのフィルターも粒径10nmの金ナノ粒子に対して95%以上の除粒子率を示した。一方IPA中においては、表面改質PTFEメンブレンは95%以上の除粒子率であったが、HDPEメンブレンは50%前後であった。図2で示したようにPt PEIの粒径は10nmよりも小さいので、“ふるい”の効果だけを考えてHDPEメンブレンの結果は妥当だと言える。したがって、IPA中の表面改質PTFEフィルターのPt PEIに対する除粒子率が、DIW中の金ナノ粒子に対する除粒子率よりも高かったという結果は、“ふるい”の効果だけでなく、吸着の効果によっても粒子を除去していることを示していると考えられる。

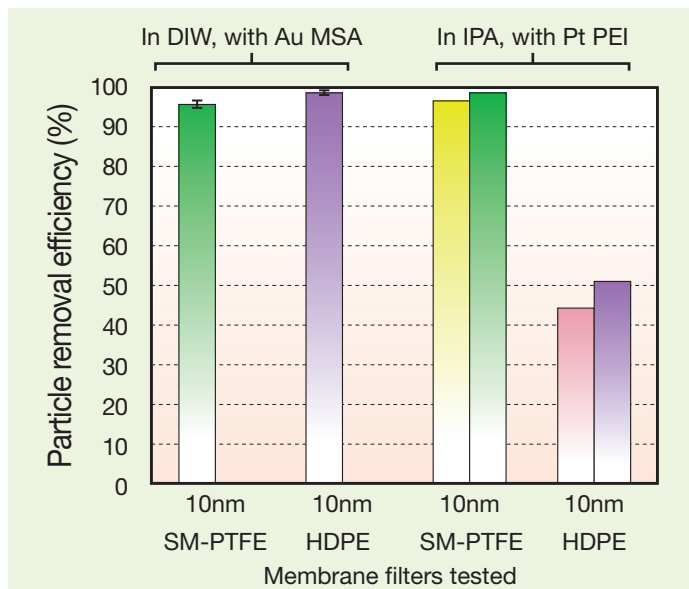


図5：純水中とIPA中におけるボール製のろ過精度10nmの表面改質PTFEメンブレンとHDPEメンブレンのチャレンジ試験結果。
純水中ではAu MSAを、IPA中ではPt PEIをそれぞれチャレンジ粒子として使用した。純水中の結果はいくつかのデータの平均を取ってエラーバーとともに示した。IPA中の表面改質PTFEのデータは図4と同じものである。図2に示したようにPt PEIのサイズは10nmよりも小さいことに注意。

4. 終わりに

IPA中でのフィルター除粒子性能評価方法を開発した。この手法により、サイズが約10nmの3種類の粒子を使ってボール製のろ過精度10nmの表面改質PTFEメンブレンフィルターを評価した。表面改質PTFEフィルターは3種類の粒子全てに対して、95%以上の除粒子率を示した。表面改質PTFEメンブレンは3種類のそれぞれ異なったゼータ電位（正負、および中性）をもつ粒子を効果的に除去したことから、このフィルターはIPA中に存在するであろう様々な粒子を除去できる性能があると考えられる。表面改質PTFEとHDPEフィルターの純水中とIPA中での除粒子率を比較した結果は、IPA中において表面改質PTFEフィルターが“ふるい”の効果だけでなく、吸着の効果によっても粒子を除去していることを示している。この系における吸着のメカニズムについてはさらに詳細な調査をしていきたい。

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] 高倉知征, 都築修一, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 17P-A14-6, 2014.
- [3] T. Takakura and S. Tsuzuki, Proceedings of Joint Symposium (e-Manufacturing & Design Collaboration and ISSM) 2015.
- [4] 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.
- [5] 高倉知征, 都築修一, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 19p-S223-10, 2016.
- [6] 水野豪仁ら, 第57回応用物理学関係連合講演会(春季), 20P-C-7, 2010.
- [7] Jin-Goo Park, et al., J. Electrochem. Soc., vol. 153, pp G811-G814, 2006.

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