

# シリカのラボおよびオンライン粒径分析

Nicomp® DLS システムおよび AccuSizer® SPOS システム

## はじめに

SiO<sub>2</sub> などの酸化ケイ素は地殻に最も豊富に含まれる成分です。自然界では結晶形態で存在し、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降性シリカやシリカゲルといったさまざまな形態へと工業的に加工されます。表 1 はシリカプロセスと一般的な粒子径について詳しく示しています。

コロイダルシリカ分散液は高濃度 (2.1 ~ 2.3 g/cm<sup>3</sup>)、pH 9 ~ 11 のアルカリ性で粘度がほぼ水に近い非晶質粒子です。粒子径範囲は一般的に 5 ~ 150 nm で粒子径のばらつきも多様 (PDI 値は 0.008 ~ 0.350) です。径の小さい分散液は一般的に何らかの安定化の手段を必要とします。

シリカ懸濁液の粒子径を制御することは、その特性を調整して以下のようさまざまな活用法や産業における特有の要件を満たす上で極めて重要です。

- 均一性と安定性：サンプルに適した粒径分布測定技術により、懸濁液の安定性と均一性が担保されます。沈殿や凝集を 방지、均一な混合状態を保ちます。これは最終製品の性能と性質にとって極めて重要です。

- レオロジー特性：粒子径が小さいほど粘度が高くなる傾向があり、それが流動特性に影響します。粒子径を制御することは粘度の管理に役立ちます。これはコーティングや印刷用インク等への利用において不可欠です。
- 表面積と反応性：粒子が微細なほど表面積が大きくなります。表面積が大きくなることによって反応性が向上する特性は、触媒作用、吸収作用、およびその他の化学プロセスにとって有益です。
- 加工性：粒子が小さいほど性能は向上しますが、表面積が大きくなり取り扱いが難しくなることで製造プロセスが複雑になる可能性があります。

シリカは乾燥剤、結合剤、製紙、触媒作用、また CMP スラリーの研磨剤など幅広い工業用途に使用されます。特に CMP スラリーはインテグリスが豊富な経験を持つ分野でもあります。インテグリスはフィルターの除粒子性能試験にもシリカ懸濁液を使用します。インテグリスはシリカ CMP スラリーの製剤、粒径試験の実施、およびそれらに使用する粒度分布測定装置 (ナイコンプおよびアキュサイザー) の設計及び製造の専門知識を有するユニークな立場にあります。

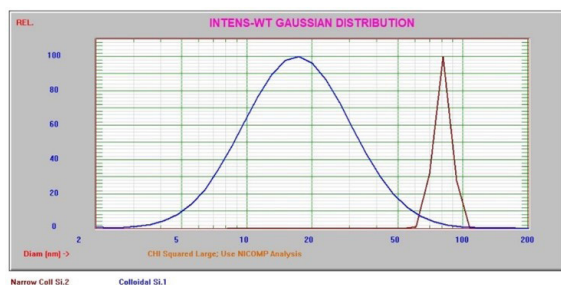
表 1. コロイダルシリカ

	ヒュームドシリカ	沈降性シリカ	シラン処理シリカ	ケイ酸ソーダ
プロセス	熱分解	沈降	スーパード	イオン交換
原材料	クロロシラン	ケイ酸ナトリウム	テトラアルコキシシラン	金属ケイ酸塩
粒子径	5 ~ 50 nm	5 ~ 100 nm	10 ~ 1000 nm	5 ~ 50 nm
構造	凝集	凝集	分散	分散

## ラボにおける粒径測定

### DLS による平均粒径とゼータ電位測定

粒径と表面の電荷（ゼータ電位）は、分散液の安定性に影響を与える重要な物理的特性です。安定した分散液を作成するには、分散媒と分散相の化学的、物理的性質を制御することが必要です。分散媒の化学的性質は、選択する界面活性剤の選択、濃度の変化や塩分濃度の変更、pH の制御、およびこれらすべての要素を組み合わせることによって最適化できます。分散相は、表面にポリマーのコーティングを行う（立体安定化）、表面の電荷を上げる（静電的安定化）、またはそれらの組み合わせにより安定化することができます。シリカ懸濁液<sup>1</sup> の平均粒径とゼータ電位は、動的光散乱法（DLS）を使用して分析できます。ナイコンプ DLS システムで測定した、2 つの非常に異なるコロイダルシリカの粒径分布とゼータ電位を図 1 に示します。粒径分布の狭いシリカのゼータ電位は -18.4 mV なのに対して、粒径分布の広いシリカは -22.1 mV です。



サンプル	平均粒径	PI	ゼータ電位
分布の狭いシリカ	80.9 nm	0.008	-18.4 mV
分布の広いシリカ	20.1 nm	0.325	-22.1 mV

図 1. コロイダルシリカのナイコンプ DLS の平均粒径とゼータ電位

図 2 は平均粒子径がおおよそ 8 nm と 50 nm の 2 種類のコロイダルシリカを混合した 4 件のサンプルのナイコンプの結果を示しています。これらの結果から、ナイコンプアルゴリズムが効果的に 2 種混合のシリカ混合液を分離できることが分かります。

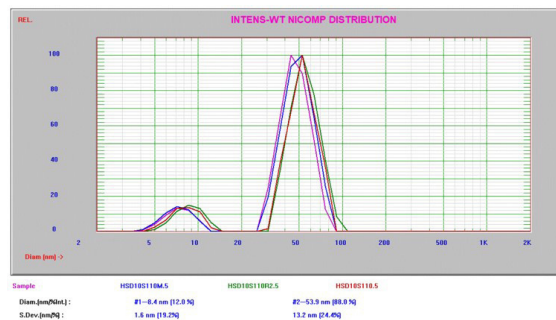


図 2. ナイコンプのバイモダル分析結果

### SPOS による粗大粒子の粒子径および個数測定

シリカ懸濁液の粗大粒子（テール部）は、低濃度であっても安定性の低下や、光学特性、表面粗さ、および機械的特性の変化といった問題を引き起こす可能性があります。CMP スラリー中で、粗大粒子（LPC）（多くの場合 > 1 μm の粒子数/mL と定義される）はシリコンウエハーの欠陥を引き起こし、半導体の歩留まりを減少させます。

シリカ懸濁液のテール部は一般的に、光学的粒子検出（SPOS）技術を使用して測定されます。この検出技術はインテグリスアキュサイザー製品群の動作原理です<sup>2</sup>。アキュサイザーのラインナップにはアキュサイザー AD、アキュサイザー APS、およびアキュサイザー FX Nano などのシステムが含まれます。測定対象の粒径範囲や希釈に応じて、選択する装置が決まります。アキュサイザー AD および APS は、1 段階および 2 段階の希釈装置と、ダイナミックレンジが 0.5 ~ 400 μm の LE400 センサーを組み合わせています。アキュサイザー AD および APS は、1 段階および 2 段階の送液装置と、ダイナミックレンジが 0.5 ~ 400 μm の LE400 センサーを組み合わせています。アキュサイザー APS は最も自動化された希釈システムで、サンプルを最大で 100 万分の 1 まで正確に希釈することが可能です。図 3 に、3 つの異なるシリカ CMP スラリーの粗大粒子テール部の結果（上図）と、2 つの測定方法の再現性（下図）を示します。

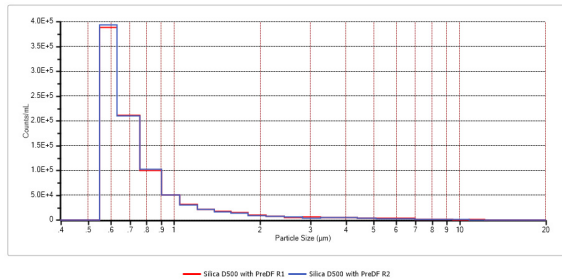
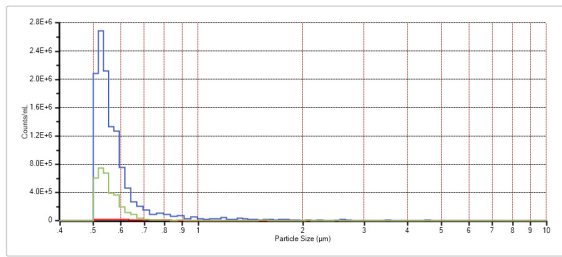


図 3. アクサイザー APS による シリカ CMP LPC 測定の結果

### アクサイザー FX NANO の結果

一部の先進的なシリカ CMP スラリーでは  $0.5 \mu\text{m}$  を超える粒子がほとんど存在しないため、より小さい粒子を測定する必要があります。アクサイザー A9000 FX Nano は 下限値  $0.15 \mu\text{m}$  ( $150 \text{ nm}$ ) まで測定することが可能です。これはほぼ分布のテール部ですが、一部のサンプルでは「研磨に関わる粒子」がこのサイズ範囲にも存在します。この装置は LE400 センサーを FX Nano と組み合わせて  $0.15 \sim 20+ \mu\text{m}$  のワイドなダイナミックレンジに対応します。ワイドなダイナミックレンジに対応するため、アクサイザー FX Nano はサンプルを 3 つの測定レンジ (FX Nano ハイゲイン、FX Nano ローゲイン、および LE400) で測定する必要があり、これらの測定結果を統合して最終的な結果にします。

コロイダルシリカ CMP スラリーのアクサイザー A9000 FX Nano による結果を図 4 に示します。上図の結果は、粒子数の分布を Y 軸上に均等目盛りで示しており、下図の結果は累積分布を対数スケールで示しています。対数スケールでは粗大粒子のテール部がより分かりやすく視覚化されています。

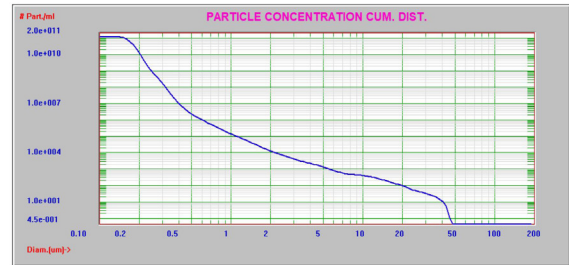
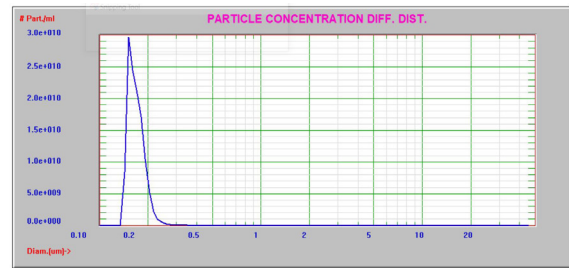


図 4. アクサイザー FX Nano シリカ CMP の LPC 分析の結果

インテグリスは半導体産業に提供される CMP フィルターソリューションの主要なサプライヤーです。これらのフィルターの粒子除去試験は、ダイナミックレンジが広範なため、アクサイザー FX Nano を使用して行います。図 5 は、複数の条件下におけるフィルター処理 5 分後 (実線) と 15 分後 (破線) の  $0.15$  から  $1+ \mu\text{m}$  までの結果を示しています。

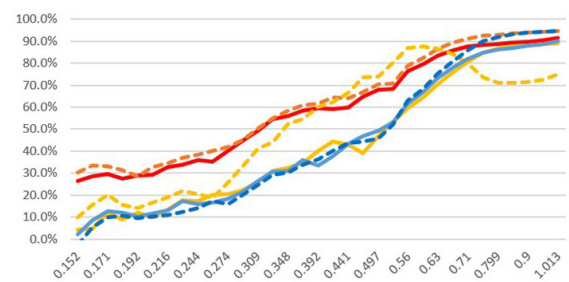


図 5. アクサイザー FX Nano フィルター試験のデータ

## プロセス内の粒径測定

### ミニ DLS システムによる平均サイズ測定

ミニ DLS システム<sup>3</sup> はミリング、ホモジナイザー処理、高圧せん断処理などを含む幅広いナノ粒子製造プロセスに適用可能な柔軟で洗練されたソリューションです。懸濁液製品を圧送するラインはミニ DLS に接続されます。その後このサンプルは、最適な光散乱強度を得られるまで自動的に希釈されます。粒径分布が測定された後、測定シーケンスを繰り返す前に自動的に洗浄が行われます。

ミニ DLS システムを使用してプロセス内モニタリングを模倣し、2つのシリカ懸濁液サンプル (Ludox TM 50 およびシリカ CMP スラリー) を分析しました。結果を図 6 に示します。

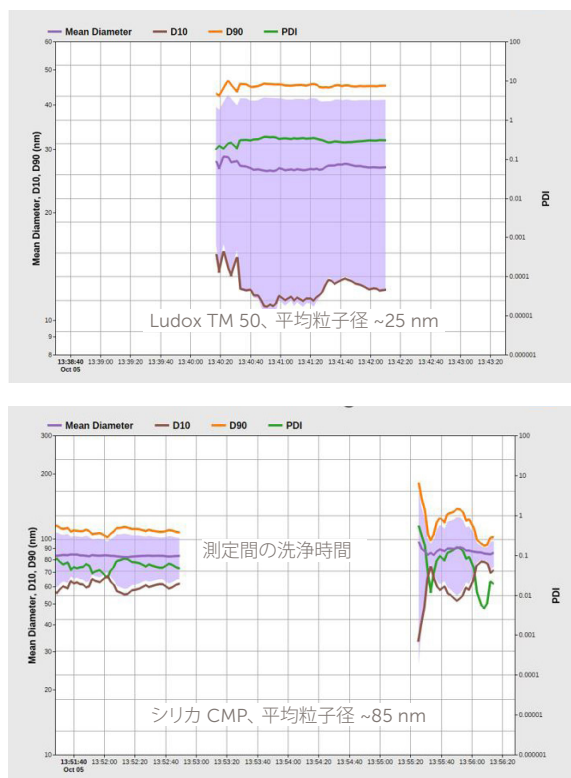


図 6. シリカサンプルのプロセス内ミニ DLS の結果

### アキュサイザーミニによる粗大粒子の径および個数の分析

半導体製造工場では、スラリー供給システムに数百のアキュサイザーミニシステムを設置して、LPC 濃度を連続的にモニタリングしています。これらのミニシステムは、センサー (LE400、FX、FX Nano) の選択と、特定の CMP スラリーに適合するさまざまな送液装置を組み合わせています。一般的に、ミニ LE (LE400 センサー) は標準的なシリカベースのスラリーに使用され、ミニ FX Nano は先進的なコロイダルシリカスラリーに使用されます。シリカ CMP スラリーのミニ LE およびミニ FX Nano の結果を図 7 に示します。

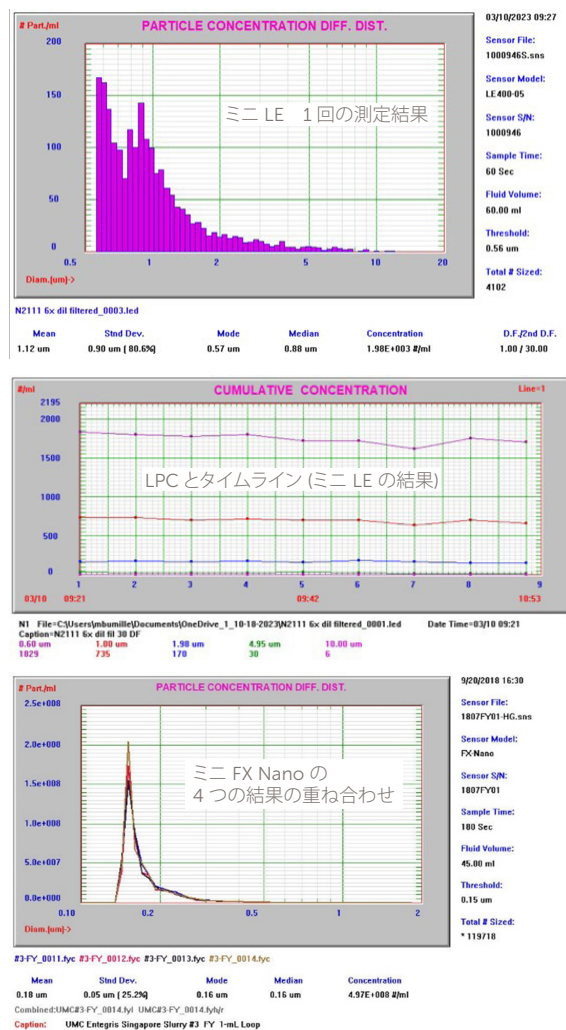


図 7. ミニ LE (上図および中央図) とミニ FX Nano シリカ CMP の結果

## 結論

インテグリスは、さまざまな製造現場やシリカ懸濁液使用の場面で、幅広い粒子径および粒子数測定ソリューションを提供しています。平均サイズは、ナイコンシステムを使用しプロセス内でミニ DLS システムを使用することによってラボで分析できます。粗大粒子の個数 (テール部) は、アキュサイザーのラボシステムまたはミニプロセス内アナライザーで最も正確に分析できます。製造および試験計器、CMP スラリーおよびフィルターにおける専門知識によって、インテグリスはシリカ懸濁液を製造するどのようなお客様にとっても最高のパートナーとなります。

## 参考文献

<sup>1</sup> [Entegris application note Mean Particle Size and Zeta Potential Analysis of CMP Slurries \(インテグリスアプリケーションノート：CMP スラリーの平均粒径およびゼータ電位分析\)](#)

<sup>2</sup> [インテグリスアプリケーションノート：CMP スラリーの粒度分布におけるテール部の検出](#)

<sup>3</sup> [Entegris Mini DLS data sheet \(インテグリスミニ DLS データシート\)](#)

## 詳細情報

詳細情報および最新情報については、インテグリスまでお問い合わせください。  
[www.entegris.com](http://www.entegris.com) の [お問い合わせ](#) ページから最寄りのインテグリスをご確認いただけます。

## 販売条件

全ての購入は、インテグリスの販売条件に従うものとします。インテグリスの「販売条件 (Entegris Terms and Conditions of Sale)」は、[www.entegris.com](http://www.entegris.com) のホームページのフッターにある [販売条件](#) をクリックすると、閲覧または印刷することができます。



日本インテグリス合同会社

本社 | 〒108-0073 東京都港区三田 1-4-28 三田国際ビルディング TEL (03) 5442-9718 FAX (03) 5442-9738

Entegris®, Entegris Rings Design®, およびその他の製品名は Entegris, Inc. の商標です。詳細は [www.entegris.com](http://www.entegris.com) の規定/商標をご覧ください。全てのサードパーティの製品名、ロゴ、企業名、商標、登録商標は、それぞれその所有者に帰属します。それらの使用は、商標権所有者との提携、同者による支援、推奨を示すものではありません。

©2024 Entegris, Inc. | All rights reserved. | 7127-13404ENT-0124-ja