

# コロイド状砥粒のろ過の効率性に対する流量と濃度の影響

著者: Mia Wu, James Lee, Henry Wang, Steven Hsiao, Bob Shie, HJ Yang – Entegris

## 要約

14 nm 以降の半導体デバイス技術世代では、前世代よりも多くの化学機械平坦化 (CMP) ステップが必要です。CMP プロセスにおいて望まれないウェーハのディフェクトとなるマイクロスクラッチを生成する粗大粒子の数を減らすことは、バルクスラリーのメーカーと半導体デバイスメーカーの双方において重要です。スラリー用フィルターは、混合プロセス中に生成されてゲルや凝集物となった粗大粒子を除去し、ワーキングパーティクルの粒径分布全体を維持しなければなりません。粗大粒子の効率的なろ過により、最終ウェーハ研磨中の微小なスクラッチ数を減らし、ウェーハの歩留まりを高めることができます。

非常に低い粗大粒子数を達成するには、フィルターを複数のポイントで使用します。このような使用ポイントは、バルク、ツールポイント (POT)、ディスペンスポイント (POD) として分類されます。スラリー供給システムの各ポイントでスラリー濃度や必要流量が異なるため、それぞれで正しいろ過フィルターを選択することは、結果に良い影響を与えます。スラリーのろ過に関する多くの研究では、ろ過効率を改善するにはメディアの構造と材料の特性が重要であることが示されています。ただし、流量と濃度条件の重要性を同時に評価する研究はありません。ここでは、これらの重要な要因のろ過効率に対する影響を理解することに重点を置き、2つのインテグリス製 CMP 用ナノメルトブロー (NMB) フィルター (NMB01 100 nm と NMBA5 50 nm) を、コロイダルセリア ( $\text{CeO}_2$ ) およびシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 砥粒で評価しました。そして、砥粒濃度、流量、ろ過メディアの最適化が重要であることを実証しました。

## 序論

シリカおよびセリアベースのスラリーは、CMP プロセスで広く使用されています。CMP プロセスの多くは、ウェーハのディフェクトに関わる微小スクラッチを減らすために、不要な粗大粒子を減らすことができる先進的なろ過が必要です。化学メーカー (バルクろ過)、半導体デバイスメーカーの設備またはユースポイント (POT または POD)、それぞれのろ過ポイントで、スラリーの濃度と流量の両方が異なります (図 1)。

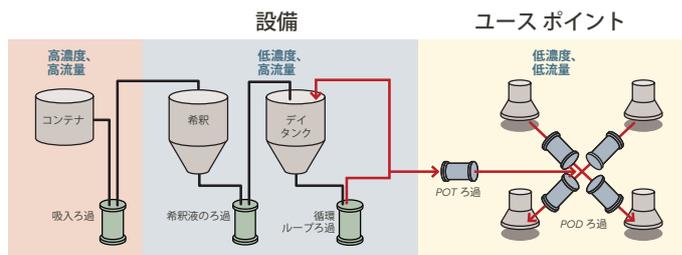


図 1. スラリー供給システムの濃度と流量条件

一般に化学メーカーと半導体デバイスメーカーの設備のシステムは、高濃度、高流量条件で使用されます。スラリーは、通常、希望する濃度まで希釈した後、低濃度、高流量でフィルターを介して循環します。PODろ過ポイントでは、スラリーは、低濃度、低流量でウェーハ上にディスペンスされますが、ユーザーによって、まれに高流量を選択する場合があります。

## 実験

### 実験条件

ここでは、さまざまな砥粒濃度と2つの異なる流量で、ろ過前後の粗大粒子数を測定しました。コロイダルシリカとセリアのスラリーについて、インテグリス製の2つのナノファイバー CMP フィルター (NMB01 100 nm と NMBA5 50 nm) を使用して実験しました。測定は、AccuSizer® (アキュサイザー) Fx Nano で行いました。図2で示すように、一般的な3つのCMPスラリーろ過システム条件下で、フィルターの性能の実験的な理解にフォーカスしました。

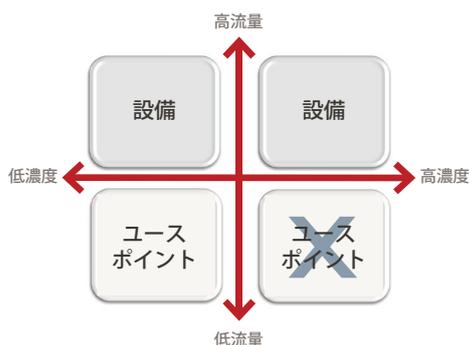


図2. 評価した CMP スラリーろ過条件

### スラリーとろ過メディア

インテグリスの先進的な膜技術を使用したこの実験では、50 nm から 1 μm までの NMB ベースのフィルターの微細なファイバーにより、従来のマイクロファイバーデバイスに比べ低いせん断力を提供し、砥粒凝集を最小化することを確認しました。<sup>1</sup>実験には、100 nm と 50 nm の2つの孔径の NMB メディアを選択しました。

表 1. 実験条件

フィルター	砥粒の種類	平均粒子径	濃度	流量	
				高	低
NMBA5 と NMB01	コロイダルシリカ	55 nm	20%	5 L/min	—
			4%	5 L/min	250 mL/min
	コロイダルセリア	150 nm	1%	5 L/min	—
			0.1%	5 L/min	250 mL/min

市販されているほとんどのスラリーには、最適な研磨レートと選択性を実現するため砥粒（シリカ、セリア）と添加剤が含まれます。ここでは、添加剤を含まない2つの濃度の純粋なシリカ砥粒（20%と4%）およびセリア砥粒（1%と0.1%）を、チャレンジ粒子として使用しました（表1）。また、流量は、250 mL/minの低流量と5 L/minの高流量をシミュレートの条件として選択しました。粗大粒子数や > 0.5 μm と > 0.8 μm の粒子については、最大50回のターンオーバー (T50) 後に記録しました。

### 実験設備

Lu ra<sup>2</sup> により説明された CMP 試験スタンドをここで使用し、図3に示しました。

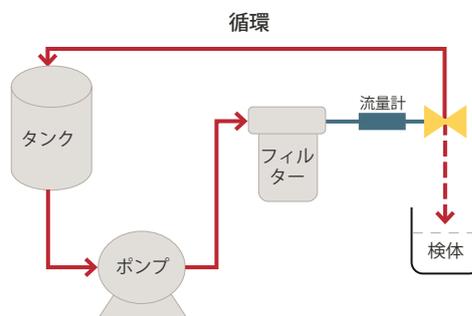


図3. CMP ろ過試験スタンド構成

## 結果と考察

### コロイダルシリカ砥粒の結果

図4は、3つの異なる条件下における2つのフィルター(NMB01とNMBA5)の捕捉結果を示しています。

- a. 高濃度、高流量
- b. 低濃度、高流量
- c. 低濃度、低流量



#### 高濃度、高流量のコロイダルシリカ

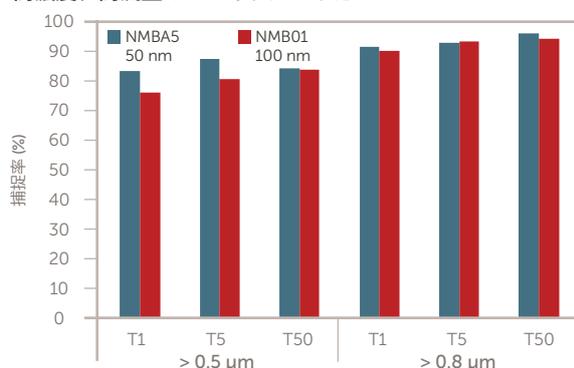


図4a. 高濃度および高流量のコロイダルシリカ砥粒の捕捉結果

#### 低濃度、高流量のコロイダルシリカ

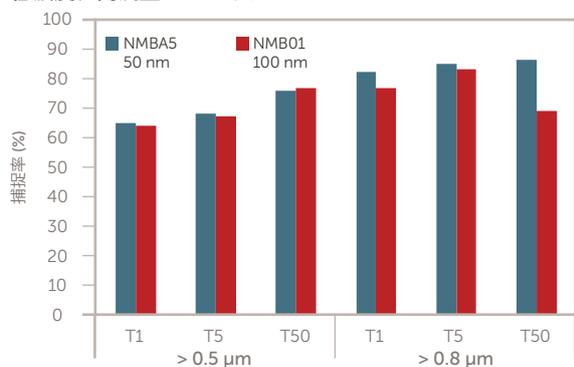


図4b. 低濃度および高流量のコロイダルシリカ砥粒の捕捉結果

#### 低濃度、低流量のコロイダルシリカ

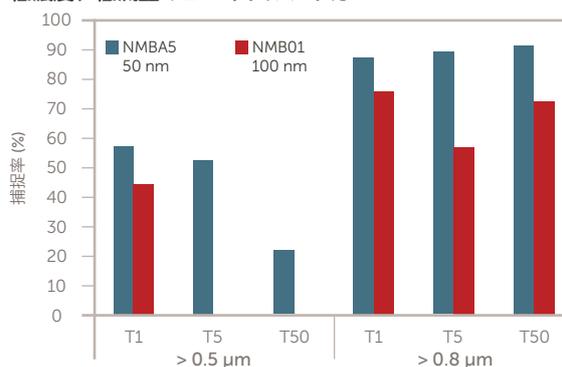


図4c. 低濃度および低流量のコロイダルシリカ砥粒の捕捉結果

**高濃度、高流量:** NMB01とNMBA5の両方において、0.5と0.8 μmを超える大きさの粒子に関する捕捉結果は同様で、T1とT50とも高くなります(図4a)。高い捕捉率は、図5に示すように、フィルター材料(ポリプロピレン)とコロイダルシリカ砥粒間の相対的に大きなゼータ電位差により説明でき、メディアに粒子を引きつける力を増大し、高い捕捉性能を達成します。

**低濃度、高流量:** 捕捉結果は、高濃度および高流量の条件よりも若干低くなります(図4b)。図5から、コロイダルシリカのゼータ電位は、低pHで等電点に近づきます(例えば、低シリカ濃度など)。大きなコロイダルシリカ粒子については、等電点で不安定になり凝集しやすくなると考えています。将来的に実験で次のような検証を計画しています。1) ワーキングパーティクルの粒径分布および2) 粗大粒子の凝集発生。

**低濃度、低流量:** これらの条件下におけるコロイダルシリカの捕捉率 (図 4c) については、小さいサイズ (> 0.5  $\mu\text{m}$ ) および大きいサイズ (> 0.8  $\mu\text{m}$ ) の粒子の凝集挙動を分析することで説明できます。理論的には、低流量では全ての粒子サイズのコロイダルシリカが低流速でより長く滞留するため、高流量よりもフィルターメディアによる捕捉可能性を増加することが予想されます。実験の結果、大きいサイズの粒子の捕捉率は予想された傾向に従うものとなりましたが、小さいサイズの粒子 (> 0.5  $\mu\text{m}$ ) では、複数回の槽ターンオーバー数 (T5 および T50) の場合、一貫して予想外の捕捉挙動が示されました。低い捕捉率の値が観察されたことに対する著者らの現在の仮説は、次の通りです。(a) 槽のターンオーバーが遅いことにより高い凝集率になり、槽ターンオーバー数が多くなると捕捉率は低下する。(b) (a) で測定粒子サイズ分布が大きい粒子サイズにシフトすることに加え、ろ過後の検体を採取した後に凝集が発生。

上記の仮説を立証するために、現在、追加の検証作業を実施しています。

いずれにしても、0.8  $\mu\text{m}$  より大きい粒子については NMB フィルターで安定した高い捕捉値が得られるため、最終的には、「ウェーハ上」の CMP プロセスで発生するマイクロクラッチは最小化するものと思われます。

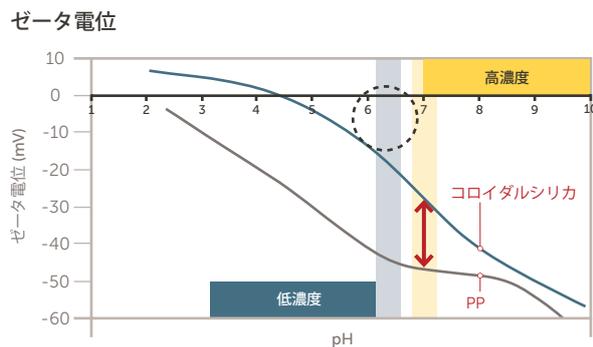


図 5. pH 範囲全体にわたるポリプロピレン (PP) とコロイダルシリカのゼータ電位曲線。スラリー粒子が高濃度の場合、pH はアルカリで、低濃度の場合、酸性または中性。

### コロイダルセリア砥粒の結果

NMB01 と NMB5 の捕捉性能を、3 つの条件下でコロイダルセリア砥粒で評価しました (図 6)。(a) 高濃度、高流量。(b) 低濃度、高流量。(c) 低濃度、低流量。



高濃度、高流量のコロイダルセリア

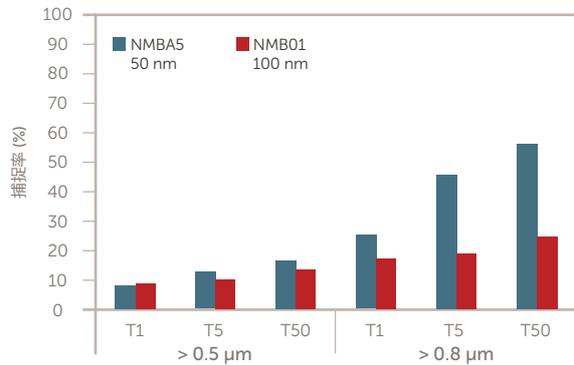


図 6a. 高濃度および高流量のコロイダルセリア砥粒の捕捉結果

低濃度、高流量のコロイダルセリア

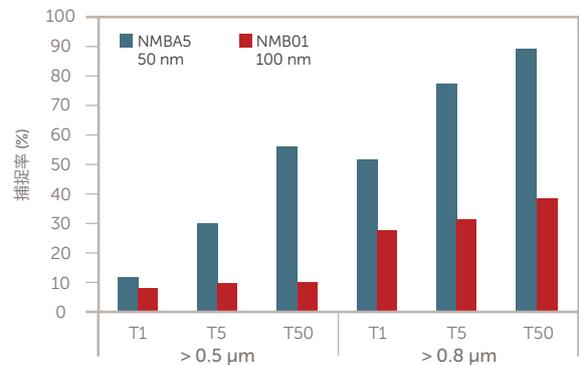


図 6b. 低濃度および高流量のコロイダルセリア砥粒の捕捉結果

低濃度、低流量のコロイダルセリア

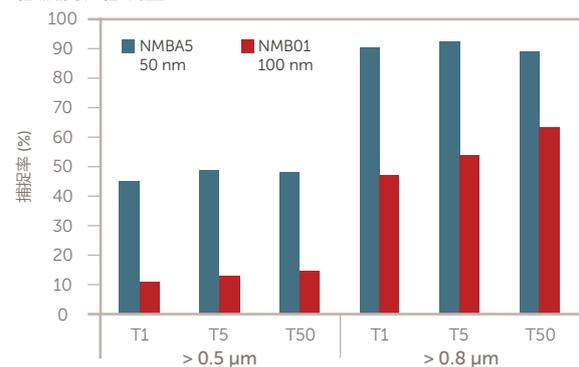


図 6c. 低濃度および低流量のコロイダルセリア砥粒の捕捉結果

**高濃度、高流量:** コロイダルセリア砥粒の低い捕捉性能 (図 6a) は、粒子とポリプロピレンメディアの間の静電相互作用が低いことによるものと思われます。これは、図 7 のセリア粒子とポリプロピレンファイバー間のゼータ電位の比較に示されています。

**低濃度、高流量:** 捕捉挙動は、高濃度および高流量の条件よりも改善されました。このような結果が得られた要因は、ノンシービング効果を増大する低濃度のセリア粒子での高いゼータ電位差にあると考えられます (図 7)。高ターンオーバー数では、特に 0.8  $\mu\text{m}$  よりも大きい粒子の捕捉率は、ケーキろ過で徐々に増加します。この効果は、さらに微細な孔径の NMBA5 フィルターでより顕著になります。<sup>2</sup>

**低濃度、低流量:** この条件下では、NMB01 と NMBA5 の捕捉性能は、ターンオーバー数により変化しません。これは、ターンオーバー数の増大と共に捕捉率が增加する低濃度高流量のケースとは対照的です。低流量では、ろ過メディアの通過での低流速と長い滞留時間により粒子捕捉の可能性が増大します。予測したとおり、同一のセリア濃度でより低流量の場合であっても、ろ過メディアが高流量のケース (図 6b) において観察されたのと同じ捕捉効率をはるかに少ないターンオーバー数 (T50 に対して T5) で獲得しうることは、図 6c から明らかです。全体的に、さらに微細な 50 nm の NMBA5 フィルターで向上した捕捉率は、次世代のろ過ソリューションにおけるシービング捕捉の重要性を示しています。

### ゼータ電位

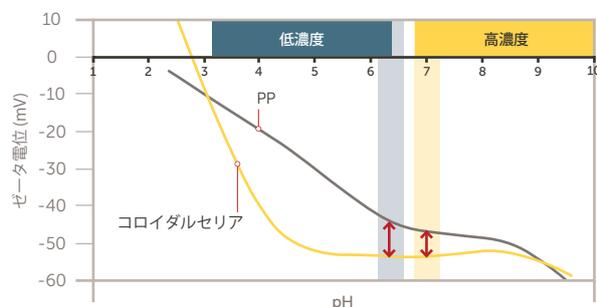


図 7. 異なる pH でのコロイダルセリアのゼータ電位曲線

### 結論

ろ過効率の試験は、スラリーの添加剤との考えられる相互作用を排除するため、純粋な砥粒スラリー (シリカとセリア) で実行しました。次の 2 つの製品、インテグリスの NMB01 フィルターと NMBA5 CMP フィルター を評価しました。スラリー供給システムにおけるろ過ポイントを表現する要素として、スラリーの性質、流量、濃度が挙げられますが、これらの差異がろ過性能を左右することが示されました。粒子とフィルターメディア (PP) の間のゼータ電位差と、より微細なろ過メディア (シービング) の双方の重要性が、検討したケースで実証されました。シリカ砥粒のケースでは、特に高濃度でゼータ電位差が捕捉率の増大に重要な役割を果たします。コロイダルシリカの低濃度での凝集反応は、著者らが現在特性を確認して説明しようとしている課題です。凝集効果は低流量では非常に大きくなります。対照的に、セリア砥粒は、濃度と流量のあらゆる組み合わせで予想される傾向に従います。概して、本論文に記載した複数のケーススタディーの目的は、スラリーろ過中に観察される状態を再現し、砥粒濃度と流量を最適化することの重要性を強調することにあります。CMP スラリーろ過における諸問題については、今後、バルク化学メーカー、IDM、インテグリスが協力することにより、最適なソリューションの実現に向けて大きく前進するでしょう。

### 参考文献

1. Y.W Lu, Bob Shie, Steven Hsiao, HJ Yang and Sheryl Lee., "CMP Filter Characterization with Leading Slurry Particles", ICPT 2013, Taiwan (2013)
2. Y.W Lu, Bob Shie, Dean Tsou, Steven Hsiao and Henry Wang, "Reducing Slurry Agglomeration with Low Shear Filtration", ICPT 2014

## 製品保証

インテグリスの製品は、製品保証の対象です。この情報は [www.entegris.com](http://www.entegris.com) のホームページのフッターにある「[規定/商標](#)」を開き、「製品保証」をクリックすると、閲覧または印刷することができます。インテグリスが認可していない部材を使用して発生した不具合は、保証の対象外となります。

## 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。



東京 | TEL (03)5442-9718 FAX (03)5442-9738 〒108-0073 東京都港区三田1-4-28 三田国際ビルディング  
大阪 | TEL (06)6390-0594 FAX (06)6390-3110 〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-1-1 新大阪プライムタワー  
九州 | TEL (092)471-8133 FAX (092)471-8134 〒812-0013 福岡市博多区博多駅東1-13-9 いちご博多駅東ビル

Entegris®, Entegris Rings Design®, およびその他の製品名は、Entegris, Inc. の商標です。詳細については [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。

©2017-2018 Entegris, Inc. | All rights reserved. | Printed in the USA | 4423-8592ENT-0418