



Total Holographic Characterization®: xSight を用いた CMP スラリー中の粗大粒子の定量

はじめに

化学機械研磨 (CMP) スラリーは、さまざまな表面、特に半導体や誘電体の表面を研磨するために使用されています [1]。現在、CMP スラリーの主な用途の 1 つは、マイクロエレクトロニクスの製造です [2]。CMP プロセスは、1980 年代初頭に IBM によって発明されて以来、ますます人気が高まっています [3]。2021 年、CMP スラリーの世界市場は 16 億ドル以上と評価され、今後 10 年間でさらに 7.2% 成長すると予想されています [4]。CMP スラリーを使用する際の重要な課題は、他の汚染物質の中にナノ粒子凝集体が存在することです。このような凝集体は、マイクロチップを簡単に傷つけて使用できなくすることがよくあります。スラリー中の粒子凝集には多くの考えられる原因があり、活発な研究が行われています。凝集に寄与する一般的な要因には、スラリー自体の化学組成 (pH や塩濃度など) [5、6]、せん断力 (スラリーの混合や取り扱い中など) [7、8]、および界面活性剤、侵食防止剤、酸化剤など、様々な添加剤の存在 [2] があります。

ナノ粒子の凝集を適切にモニタリングして理解する必要がある一方で、これらの凝集を検出する方法には制限があります。標準的な光学技術では、ほとんどのスラリーが不透明であることが、それらを通してイメージすることを困難にしています。効果的なスラリー分析には、凝集体を一貫して確実に検出し、それらを他の汚染物質と区別し、そのサイズを決定することが含まれます。

このノートでは、スラリーなどの濁った媒体でもナノ粒子凝集体を検出、計数、特性評価する革新的な技術である Total Holographic Characterization® (THC) について説明します [9-12]。THC は、個々の粒子に関する正確で定量的な情報と、サンプル特性の統計的概要を提供する効率的な光学的アプローチです。このノートでは、THC を使用してスラリーの品質をモニタリングする主な利点のいくつかについて説明します。たとえば、(1) ナノ粒子凝集体のカウントと特徴付けにおける再現性、(2) 希釈を必要としない汚染物質の検出、特にネイティブ粒子が小さいスラリーでの検出 (3) さまざまな研磨剤を含む多種多様なスラリーを画像化して分析する能力、(4) 凝集体からの天然のスラリー粒子を含むさまざまな汚染物質を検出して区別する能力。また、THC を使用して、応力条件とサンプル処理がスラリーの品質に及ぼす影響をモニタリングするいくつかのアプリケーション例も紹介します。

方法

このノートで紹介する全てのサンプルは、THC 法を実装した [Spheryx 社 xSight](#) で測定しています。xSight は、30 μ L のサンプルを Spheryx 社が設計したマイクロ流体サンプルチップである xCell に入れ、開始ボタンを押して測定を開始します。測定を開始すると、サンプルを xCell のマイクロ流体チャンネルに自動的に流し、サンプルにレーザーを照射し、粒子ホログラムを記録し、分析を開始します。サンプルは決して xCell から離れないため、洗浄の必要がなく、クロスコンタミネーションの危険もありません。粒子濃度と測定者が選択した測定容量に応じて、分析には 10~40 分かかります。ユーザーは、0.2 μ L から 5 μ L までの測定容量を選択できます。データが分析されると、結果がリアルタイムに画面にプロットされます。分析中、粒子は正確に測定された量でカウントされ、正確な濃度が得られます。粒子数と濃度に加えて、xSight は検出された粒子のサイズ、屈折率、および形態を報告します。

THC によるスラリー品質の評価

xSight は不透明なスラリーでも汚染物質を検出できます

CMP スラリー中のナノ粒子凝集体などの大きな粒子汚染物質 (LPC) を検出することは困難です。これは、周囲のナノ粒子がスラリーを不透明にするためです。ホログラフィックイメージングの主な利点は、不透明な媒体の存在下でそのような汚染物質を検出および識別することができることです。THC により、スラリー内のさまざまな汚染物質を検出する方法の例を以下に示します。

1. シリカスラリー中のシリカ標準粒子の測定

下の図 1 は、80nm のシリカスラリー (General Engineering & Research 製) (図 1a、c) と、1.5 μm のシリカ粒子を添加した同じスラリー (図 1b、d) の測定例を示しています。図 1a は、xSight で測定した 80 nm スラリーの画像を示しています。80nm は xSight で検出される最小粒子サイズ (数百ナノメートル) 以下であるため、この図にはホログラムが表示されていません。対照的に、図 1b ではホログラムが明確に存在し、80nm シリカスラリーに添加された直径 1.5 μm のシリカ粒子を表しています。このフレーム内に表示されている 2 つのホログラムは、2 つのシリカ粒子に対応しています。図 1c は散布図で、プロット上の各点は xSight で検出された単一の粒子を表しています。各ポイントの色は、領域内のポイントの密度を表します。図 1d の右上のセクションにあるカラーバーで示されているように、暖色 (黄色) は密度の高い領域を表し、寒色 (青) は密度の低い領域を表します。縦軸は粒子屈折率、横軸は粒子径です。図 1c には、80 nm スラリー中に検出された数個の LPC に対応する数個のポイントのみが見られます。これらの粒子はナノ粒子凝集体に対応し、図 1c のシアン色のボックスで囲まれています。図 1d では、同じ 80 nm シリカスラリーに添加された 1.5 μm シリカ粒子に対応する同様の散布図が示されています。シアンで囲まれた幾つかの凝集体に加えて、シリカ粒子に対応するサイズ 1.5 μm 、屈折率が 1.45 (オレンジ色のボックスで囲まれた) の顕著な粒子集団が見られます。この図のオレンジ色とシアン色のボックスは、ユーザーが定義した対象領域で、1 つのサンプル内のさまざまな種類の粒子を描写することを目的としています。このシリカスラリーは不透明ですが、xSight はその中に浮遊するシリカ球を簡単に検出して識別できます。

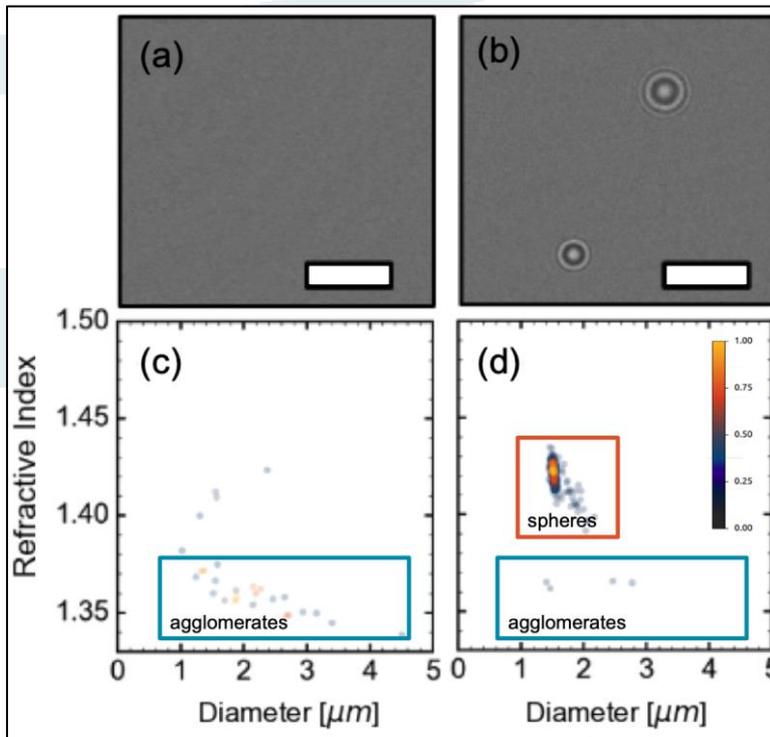


図 1 : 直径 1.5 μm のシリカ粒子を含む場合と含まない場合の 80 nm シリカスラリーの THC 分析結果。(a) xSight で取得した 80 nm シリカスラリーの画像。(b) xSight で取得した、1.5 μm のシリカ粒子が混合された 80 nm のシリカスラリーの画像。(c) 80 nm シリカスラリーの横軸の粒子直径と縦軸の粒子屈折率の散布図。各ポイントは、xSight によって測定された単一の粒子を表します。各ポイントの色は、領域内のポイントの密度を表し、(d) のカラーバーに従って、暖色 (黄色) は密度の高い領域を表し、寒色 (青色) は密度の低い領域を表します。(d) のカラーバーは、ナノ粒子凝集体の輪郭を示すユーザー定義の領域です。(d) (c) と同様の散布図ですが、80 nm のシリカスラリーと直径 1.5 μm のシリカマイクロスフェアの混合物を使用しています。シアン色のボックスは、(c) のようにナノ粒子凝集体を示すユーザー定義の領域であり、オレンジ色のボックスは、シリカ粒子を示すユーザー定義の領域です。

2. セリアスラリー中のポリスチレン粒子の測定

下の図 2 は、xSight が不透明なセリアスラリー中のポリスチレン粒子を検出する能力があることを示しています。図 2a および 2b は、図 1c および 1d と同様の散布図であり、横軸に粒子サイズ、縦軸に粒子の屈折率がプロットされています。図 2a は、30 nm のセリアスラリー (NanoArc-CE-6450) に 0.7 μm のポリスチレン粒子を添加したサンプルの測定結果です。この散布図では、2 つの異なる粒子集団が存在することが分かります。1 つはオレンジ色のボックスで囲まれ、もう 1 つはシアン色のボックスで囲まれています。オレンジ色のボックス内の粒子は、屈折率が 1.6 付近であり、サイズは 0.7 μm を中心としているため、ポリスチレン粒子として識別できます。シアンで囲まれた他の母集団は、0.7 μm から 2 μm のサイズ範囲にわたるナノ粒子凝集体を示します。図 2b は、ポリスチレン粒子を添加する前にネイティブスラリーを 700 nm フィルターに通したサンプルで、ここでは凝集体は検出されていません。

図 2a により、xSight は、スラリー内のさまざまな汚染物質が同じサイズであっても区別できる能力があることを証明できます。シアン色のボックス内の多くのナノ粒子凝集体と、オレンジ色のボックス内のポリスチレン粒子双方に約 700 nm のものが含まれますが、2 種類の汚染物質は屈折率によって明確に区別できます。ポリスチレンの屈折率は 1.6 に近く、セリアナノ粒子凝集体の屈折率は 1.34~1.5 であるため、2 つの種は THC で簡単に区別できます。両方のタイプの汚染物質は、不透明な背景の存在下ではっきりと見え、効果的に特徴付けられます。

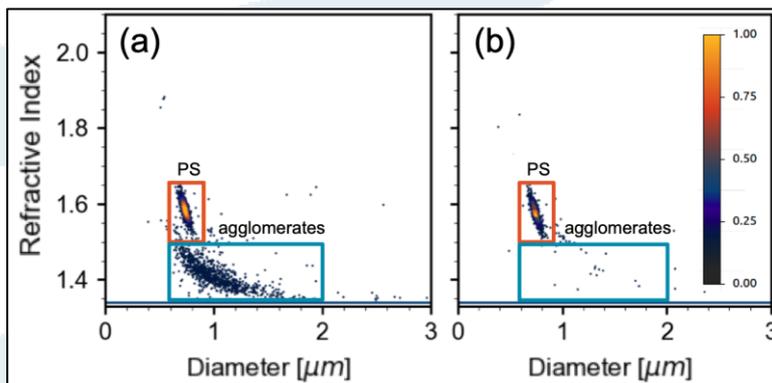


図 2 : (a)直径 1.5 μm のポリスチレン粒子を (a)ろ過していない 30 nm のセリアスラリーと (b) 700 nm フィルターでろ過した 30 nm のセリアスラリーとの混合液を測定した散布図。色付きのボックスは、ユーザーが定義した関心領域です。オレンジ色のボックスはポリスチレン粒子を示し、シアン色のボックスはセリアナノ粒子凝集体を示しています。

3. 濁った媒体における xSight の測定濃度の正確性

図 3 では、ネイティブシリカスラリー (Ultra-Sol 2EX) 中の直径 1.5 μm のポリスチレン粒子 (ビーズ) の測定濃度と、事前にろ過したスラリーに同じ粒子を添加したものの測定濃度を比較しています。横軸はポリスチレン粒子の公称濃度を表し、縦軸は測定濃度を表します。点線は、公称濃度と測定濃度が完全に一致していることを表しています。図 3 のオレンジ色の点は、ネイティブスラリー (不透明なサンプル) 内のビーズの測定値を表し、シアン色の点は、ろ過されたスラリー (透明なサンプル) 中のビーズの測定値を表します。双方の測定結果 (点) は、すべての濃度で点線に近く、透明な媒体と濁った媒体の双方で正確な濃度測定ができることを示しています。

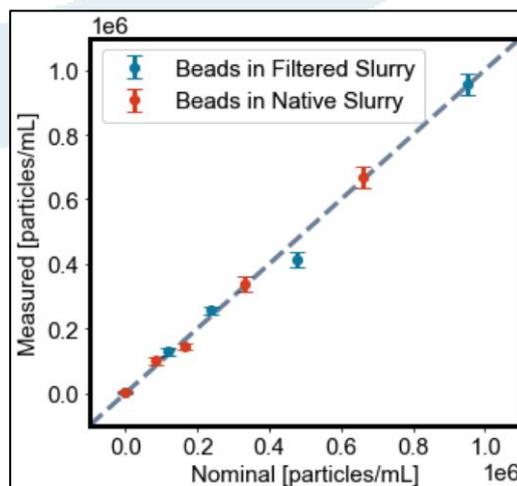


図 3 : フィルター処理されたシリカスラリーとネイティブシリカスラリー中のポリスチレン粒子 (ビーズ) の濃度測定値の比較。標準粒子の公称濃度が横軸にプロットされ、測定された濃度が縦軸にプロットされます。ろ過されたスラリーのビーズの測定値はオレンジ色で、ネイティブのスラリーはシアン色で示されています。点線は、公称濃度と測定濃度が完全に一致する場合のガイドです。

信頼性と再現性に優れた xSight を使用した CMP スラリー測定

一貫性と再現性は、スラリー分析の最も重要な側面の1つです。THC は、CMP スラリー中の LPC を1つずつ数えて特徴付ける信頼性の高い手法です。

下の図4は、xSight でシリカスラリー (Ultra-Sol 2EX) を3回測定した結果を示しています。図4aに示す散布図分布の形状は、サイズと屈折率の範囲において類似しています。図4bは、同じスラリーサンプルを8回測定したサイズ密度分布を示しています。特定のサイズ範囲の曲線の下領域は、そのサイズ範囲の粒子数を表します。ピークは、特定のサンプル内の粒子の一般的なサイズ分布を示しており、他のほとんどの粒子特性評価技術が提供するものです。サイズ密度曲線の重なりは、xSightによって達成されるCMPスラリーの分析における再現性のレベルの高さを示しています。同様のレベルの一貫性が、図4cに示す、同じくシリカスラリーを8回の測定した際の屈折率密度曲線の屈折率でも見られます。

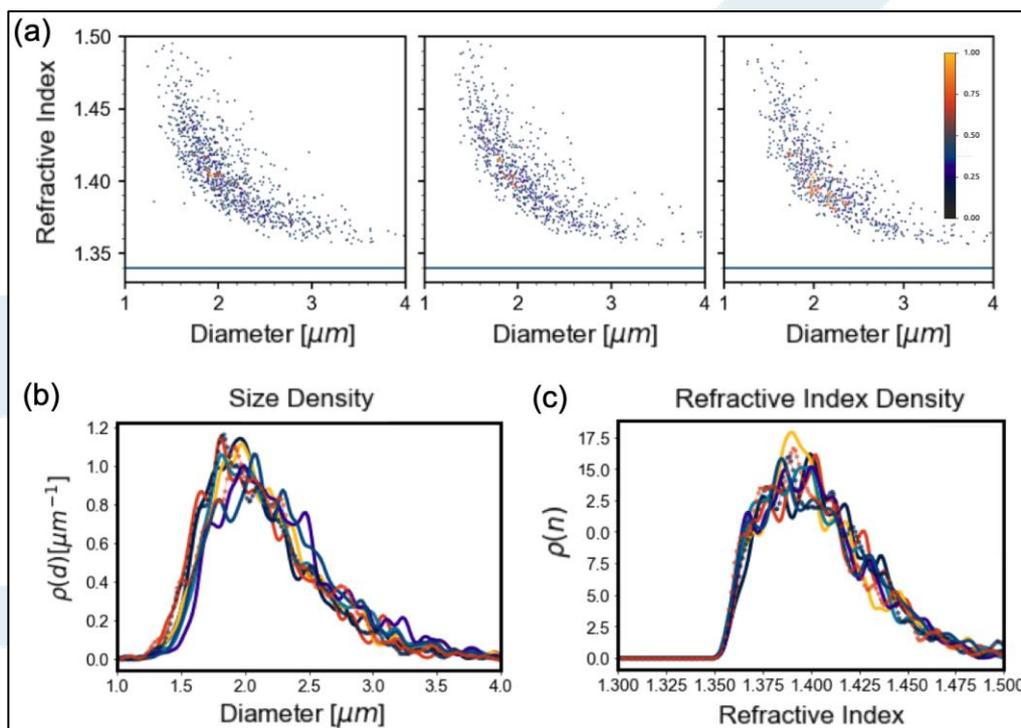


図4: (a) シリカスラリー試料を3回測定した値に対応する散布図。(b) シリカスラリーをxSightで8回測定したサイズ密度分布 (c) シリカスラリーをxSightで8回測定した屈折率密度分布

xSight は、同じサイズであっても、スラリー内のさまざまな LPC を検出して識別できます。

1. CMP スラリー中の凝集体とネイティブナノ粒子の識別

直径数百ナノメートルの個々のスラリー粒子は、ナノ粒子の凝集によって形成された LPC の存在下で、THC によって同時に検出できます。図5aは、400 nm のセリアスラリーサンプル (Ultra-sol Optiq) の散布図を示しています。オレンジ色のボックスで囲まれた点は、個々のセリア粒子に対応し、予想どおり約 400 nm の直径で表示されます。シアンで囲まれたポイントは、セリア凝集体です。凝集体のサイズ範囲は、1 μm 未満から 4 μm 未満です。図5bは、30 nm セリアスラリー (NanoArc CE-6450) の散布図を示しています。30 nm の粒子は xSight の検出限界よりも小さいため、粒子は見え、凝集体のみが検出されます。

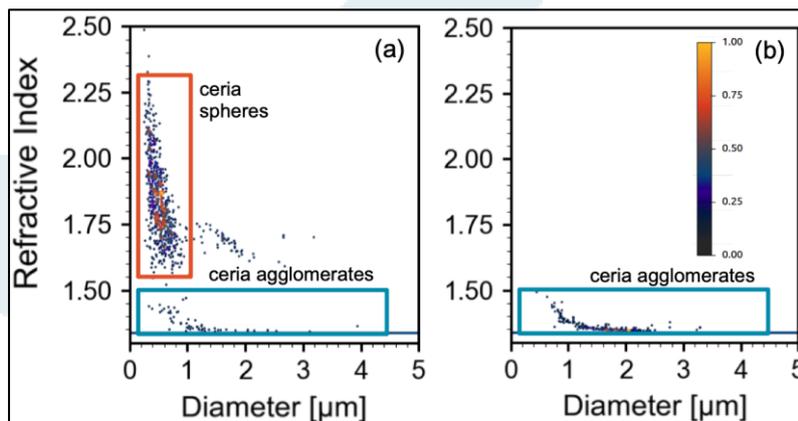


図5: (a) 400 nm セリアスラリーサンプルの粒子直径と屈折率の散布図。オレンジ色で囲まれた点は個々のセリア球を表し、シアンで囲まれた点はセリア凝集体を表します。(b) 30 nm セリアスラリーサンプルの粒子直径と屈折率の散布図。シアンで囲まれた点は、セリア凝集体を表しています。

多くのスラリーは希釈せずに xSight で測定できますが、希釈が必要なスラリーもあることに注意してください。一般的に、より大きな個々のスラリーナノ粒子で構成されるスラリーは希釈が必要ですが、より小さいナノ粒子スラリーは必要ありません。上記の2つの例において、400 nm スラリーの濃度は0.001 wt%であり、30 nm スラリーの濃度は1 wt%です。

2. スラリー中の液体および金属汚染物質の識別

ネイティブナノ粒子や凝集体に加えて、xSight はスラリー中の他の汚染物質を検出して区別する

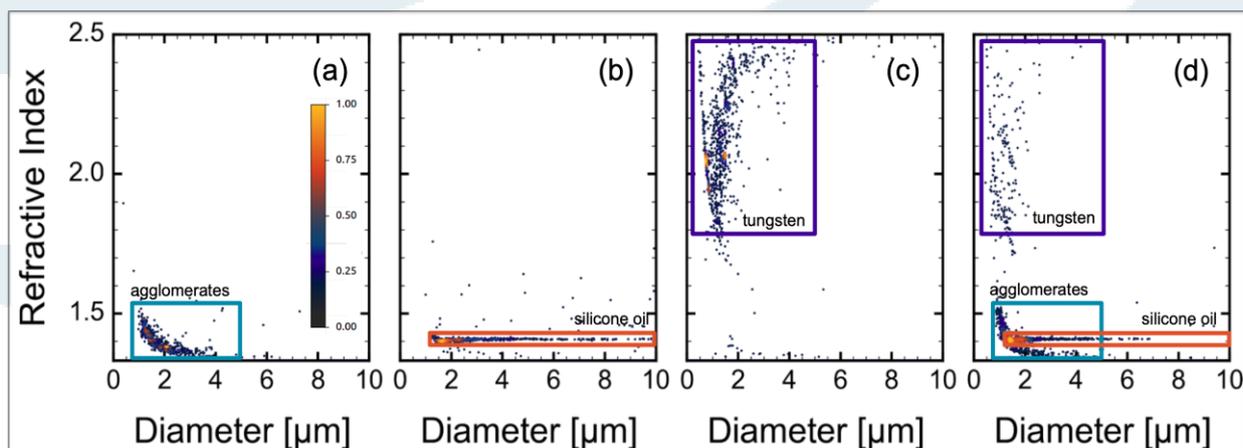


図6: 各試料の粒子径、屈折率の散布図、(a) pH=2のセリアスラリー、(b) シリコンオイルエマルジョン、(c) タングステン粒子、(d) すべての汚染物質の混合物: セリアスラリー凝集体、シリコンオイル、タングステン粒子

ことができます。下の図 6a は、pH = 2 でのセリアスラリーサンプル (NanoArc CE-6450) の散布図を示しています。シアンのボックスで囲んでいる粒子は、ナノ粒子凝集体です。この時、xSight によってレポートされる凝集体の濃度は 1.7×10^6 粒子/mL です。図 6b は、シリコンオイルサンプル (Sigma-Aldrich, 378399) の散布図を示しています。シリコンオイルは水中でエマルジョンを形成し、油滴の直径は $1\mu\text{m}$ 未満から $10\mu\text{m}$ までの範囲です。図 6b の散布図のほとんどの点は屈折率 1.41 付近にあり、シリコンオイルの屈折率 ($n=1.41$) と一致しています。シリコンオイル液滴を含む領域は、図 6b のオレンジ色のボックスで囲まれています。シリコンオイル液滴の濃度は 6.5×10^5 粒子/mL です。図 6c は、タングステン粒子 (US Research Nanomaterials Inc., CAS#7440-33-7) の散布図を示しています。タングステン粒子は、 $1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ 未満のサイズ範囲、1.8 から 2.5 の屈折率範囲で現れ、 1.6×10^5 粒子/mL の濃度を持ちます。タングステン粒子集団は、図 6c の紫色のボックスで示されています。図 6d は、すべての汚染物質を組み合わせたサンプルの散布図を示しています。このサンプルの濃度は、 1.2×10^5 粒子/mL であると測定されました。各汚染集団は、図 6a, b, c と一致する色でユーザー定義の関心領域で囲まれます。汚染物質の多くは同じサイズですが、異なる屈折率に基づいて区別できます。屈折率に基づいて、つまり組成によって汚染物質を区別する能力は、THC に固有のものです。

THC による様々なスラリー分析

xSight では、さまざまな種類の光学密度スラリーや研磨剤、添加剤を含むスラリーを測定できます。下の図 7 は、4 種類のスラリーの分析例を示しています。図 7a にダイヤモンドスラリー (Ultra-Sol STD0.1 μ m100P)、図 7b にアルミナスラリー (Ultra-Sol 200A)、図 7c にシリカスラリー (Ultra-Sol 2EX)、図 7d にセリアスラリー (NanoArc CE-6450) を示します。図 7 の各パネルには、前の図と同様に、横軸に粒子直径、縦軸に粒子屈折率をプロットした散布図が示されています。ダイヤモンドスラリーの分析に対応する図 7a では、2 つの母集団が見られます。オレンジ色のボックスで囲まれた粒子の 1 つの集団は、屈折率が高く、サイズが小さくなっています。シアン色のボックスで囲まれた他の母集団は、屈折率が小さく、サイズ範囲が大きくなっています。オレンジ色で囲まれた母集団はネイティブダイヤモンド粒子として識別され、シアンで囲まれた母集団はダイヤモンド粒子の凝集体として識別されます。このサンプルでは、ネイティブダイヤモンド粒子の濃度は 7.3×10^4 粒子/mL と測定され、凝集体の濃度は 3.2×10^4 粒子/mL と測定されました。このスラリーを xSight で分析すると、 1×10^{-3} カラット/ガロンの固形分が含まれていました。

図 7b に、アルミナスラリーの分析結果を示します。2 つの粒子集団が散布図に表示され、オレンジ色とシアン色のボックスで示されています。オレンジ色のボックス内の粒子はネイティブアルミナ粒子として識別され、シアンボックス内の粒子はアルミナ凝集体として識別されます。このサンプルでは、ネイティブアルミナ粒子集団は 1.3×10^5 粒子/mL であると測定され、凝集体の濃度は 3.5×10^5 粒子/mL であると測定されました。このスラリーを xSight で 1×10^{-4} wt% の固形分で分析しました。

図 7c は、シリカスラリーのナノ粒子凝集体の散布図を示しています。この場合、ネイティブナノ粒子は直径がわずか 70 nm であるため、xSight では見えず、凝集体のみが検出されます。このサンプル中の凝集体の濃度は 2.1×10^5 粒子/mL であり、スラリーは 6% の固形分で分析されました。このサンプルの場合のように、天然のナノ粒子が小さい場合、スラリーを希釈せずに使用濃度で xSight で分析できます。

図 7d は、凝集体のみが見えるセリアスラリーの散布図を示しています。この場合も、ネイティブナノ粒子はわずか 30 nm であり、xSight では見えません。このサンプルの凝集体濃度は 1.6×10^5 粒子/mL であると測定され、スラリーは 2% の固形分で分析されました。

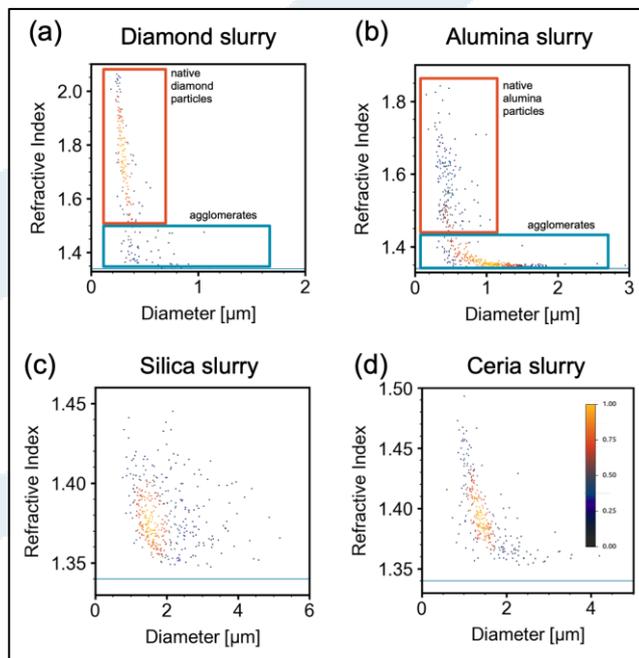


図 7 : xSight による 4 種類のスラリーの分析。(a) ダイヤモンドスラリー、(b) アルミナスラリー、(c) シリカスラリー、(d) セリアスラリーの散布図。(a) と (b) で、オレンジ色のボックスはネイティブスラリー粒子を示し、シアン色のボックスはナノ粒子凝集体を示しています。

アプリケーション例

様々なストレス条件の影響により形成されるナノ粒子凝集の xSight によるモニタリング

1. pH 変化による、CMP スラリー中のナノ粒子凝集体濃度の影響

多数の研究が、ナノ粒子の凝集に対する pH の影響を調査してきました [5、10、13-16]。ここでは、pH の変化に応じてシリカとセリアのスラリーがどのように凝集するかについて 2 つの調査結果を報告します。これらの実験では、水酸化ナトリウム (Fisher Chemical、UN1824) および硝酸 (Fisher Chemical、SA94-1) を使用して pH を変化させました。下の図 8 は、さまざまな pH レベルでのセリア CMP スラリー (NanoArc CE 6450) の散布図を示しています。

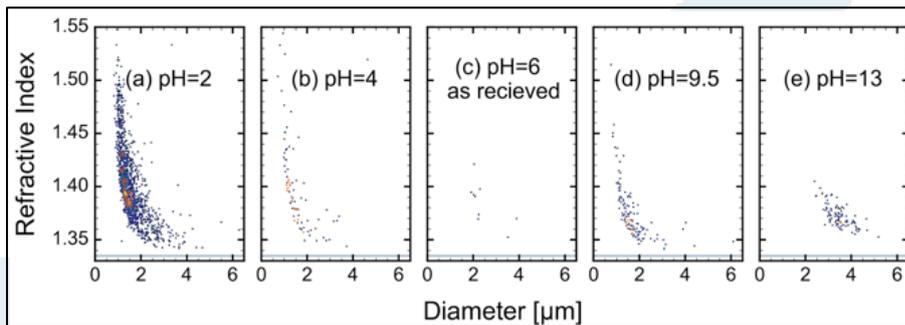


図 8 : セリアスラリーの散布図
(a) pH=2,(b)pH=4,(c)pH=6,
(d)pH=9.5,(e)pH=13

図 8 のパネル a~e は、それぞれ pH レベル 2、4、6、9.5、および 13 でのサンプルの散布図を示しています。散布図の点の数は、各サンプルの凝集体の濃度に対応しています。凝集体の最大濃度は pH = 2 (図 8a) で発生し、凝集体の最小濃度は pH = 6 (図 8c) で発生します。これは、受け取ったこのスラリーの元の pH です。THC は分析中に各粒子をカウントして特徴付けを行うため、粒子サイズと屈折率を測定するだけでなく、xSight は粒子濃度も報告します。この例では、スラリー凝集体の濃度は、pH=2 で $9 \pm 4 \times 10^5$ 粒子/mL、pH=6 で $7 \pm 2 \times 10^3$ 粒子/mL でした。

図 9 は、シリカスラリー処方 (General Engineering & Research 水中 80 nm シリカナノ粒子、LOT SIO2-743) の pH が凝集体の濃度にどのように影響するかを示しています。図 9a は、pH=2 でのシリカ CMP スラリーの散布図を示しています。この散布図の点は、直径が $1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 、屈折率が 1.34~1.5 の範囲のナノ粒子凝集体に対応し、濃度は 2.7×10^6 粒子/mL です。図 9b は、同じスラリーサンプルの同様の散布図ですが、pH = 11 です。 4×10^5 粒子/mL の濃度のこのサンプルでは、凝集体が大幅に少なくなっています。pH=11 では、凝集体は pH=2 の場合と同様の屈折率範囲にまたがりませんが、サイズ範囲は約 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ と狭くなります。図 9c は、凝集体濃度と pH 関係を示しています。このデータでは、凝集体の濃度は pH の増加とともに単調に減少します。このデータが示すように、xSight はスラリーの品質をリアルタイムで監視する方法を提供します。これは、pH の変動が特定のスラリー処方における LPC の濃度に影響を与えるためです。

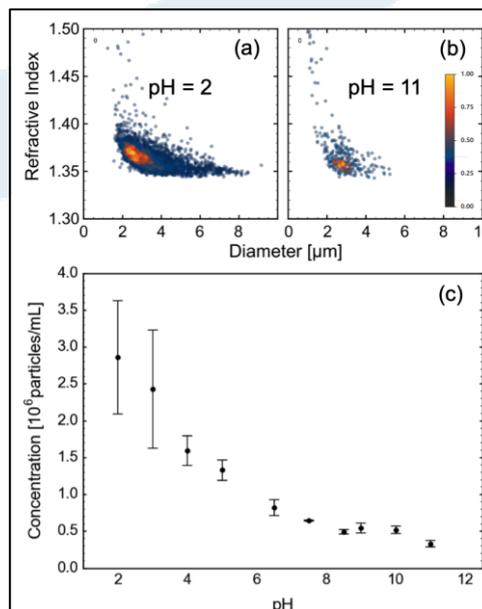


図 9 : 異なる pH でのシリカスラリー測定結果。(a) pH=2 におけるシリカ凝集体の粒子径 vs. 屈折率の散布図、(b) pH=11 におけるシリカ凝集体の粒子径 vs. 屈折率の散布図、(c) 各 pH とシリカ凝集体濃度の関係

2. イオン強度による、CMP スラリー中のナノ粒子凝集体濃度の影響

ナノ粒子の凝集に対するイオン強度の影響は、研究が活発に行われているもう 1 つの分野です [10、17、18]。以下の実験では、塩化ナトリウム (Sigma-Aldrich S640-500) が 70 nm シリカ研磨スラリー (Ultra-Sol 2EX) 中の凝集体の濃度に及ぼす影響を調査しました。図 10 a は、0.3 mM の塩化ナトリウム濃度におけるシリカスラリーの粒子直径対屈折率の散布図です。このサンプルの凝集体の濃度は 2×10^5 粒子/mL です。図 10 b は、同じスラリーの散布図を示していますが、塩化ナトリウム濃度は 90 mM です。塩化ナトリウムの濃度が高いほど凝集体が著しく多く検出され、この場合、汚染物質の濃度はほぼ 1 桁増加します。LPC 濃度に対するイオン強度の影響の概要を図 10 c に示します。

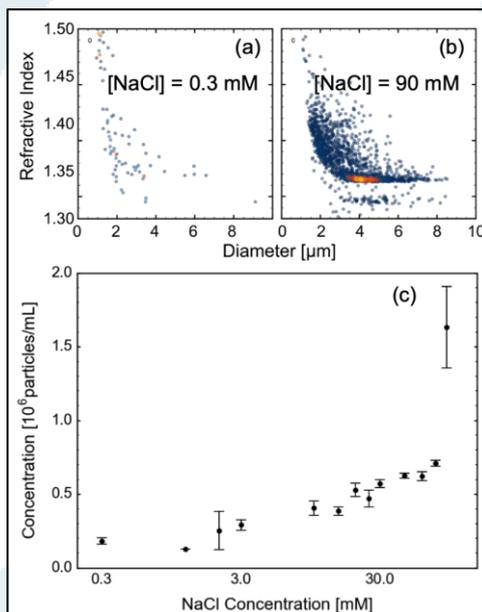


図 10：異なるイオン強度でのシリカスラリー測定結果。(a) 0.3 mM NaCl におけるシリカ凝集体の粒子径 vs. 屈折率の散布図、(b) 90 mM NaCl におけるシリカ凝集体の粒子径 vs. 屈折率の散布図、(c) NaCl 濃度とシリカ凝集体濃度の関係

サンプルハンドリングの影響による凝集体の検出

CMP スラリーの凝集に対するせん断応力のさまざまな影響が調査されていますが [6-8、19-21]、スラリーサンプルの取り扱いの役割はまだ十分に理解されていません。手動混合と同様に時間の経過に伴う沈降は、凝集を促進し、スラリーの品質のモニタリングを困難にする可能性があります。以下に、70 nm シリカスラリー (Ultra-Sol 2EX) を使用したサンプル処理実験の結果を報告します。

方法:

70 nm シリカスラリー (Ultra-Sol 2EX) を使用して、ナノ粒子凝集に対する 3 種類のサンプル処理 (1) 沈降、(2) 手動混合、および (3) ロボットサンプルハンドラーによる自動ピペッティング、による影響を調べました。

沈降の影響を調べるために、スラリーを 20 mL ガラスバイアルに注ぎ、4 時間放置しました。4 時間後、200 μL ピペットを使用して、バイアルのランダムに選択した領域 (底部、中央部、上部) から 30 μL を抽出しました。次に、各 30 μL のサンプルを xSight で分析しました。この取り扱い条件で合計 12 回の測定を行ないました。

手動混合条件では、スラリーを 20 mL ガラスバイアルに注ぎました。各測定の前に、バイアルを 3 回反転させてスラリーを混合しました。手動混合を使用して、xSight で 30 μL サンプルの 12 回の測定を行いました。

自動ピペッティングを調べるために、Spheryx のロボットサンプルハンドラーである xStream を使用しました。xStream はカスタムロボットサンプラーで、xSight に結合して 96 ウェルプレートからサンプルを自動的に吸引し、Spheryx のマイクロ流体チップに送ります。xStream は、THC 分析のためにサンプルを吸引して xSight に送る前に、確実かつ再現性よくサンプルを 3 回混合します。スラリーサンプルを 96 ウェルプレートにロードするために、スラリーをペトリ皿に注ぎ、8 ピペッター (200 μL ピペットチップ付き) で吸引し、96 ウェルプレートに送りました。xSight と xStream の組み合わせで、7 つのサンプルを分析しました。

参考として、直径 1.54 μm のポリスチレンマイクロスフェアのサンプルを使用して、上記のすべての実験を繰り返しました。

結果:

下の図 11a は、各々のサンプル処理条件後に測定した 70 nm シリカスラリーで検出されたナノ粒子凝集体の濃度を示しています。沈降させたサンプルは、凝集体の濃度が最大で、凝集体濃度のばらつきも最大でした: $1.6 \pm 1.9 \times 10^6$ 粒子/mL。サンプルを 3 回反転して手動で混合したサンプルの凝集体濃度は $6.7 \pm 3.5 \times 10^5$ 粒子/mL でした。自動サンプルハンドラー xStream を使用して混合されたサンプルは、凝集体濃度が最も低く、凝集体濃度のばらつきが最小でした ($2.6 \pm 1.1 \times 10^5$ 粒子/mL)。

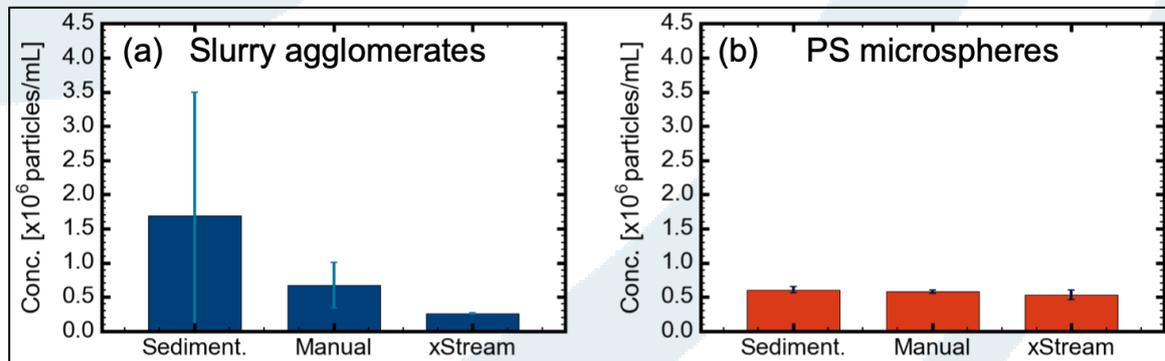


図 11: (a) 3つの異なるサンプル処理条件：沈降、手動処理、ロボット処理（xStream）のシリカスラリーの凝集体濃度を示した棒グラフ。(b) 3つの異なるサンプル処理条件：沈降、手動処理、ロボット処理（xStream）のポリスチレン粒子濃度を示した棒グラフ。青の縦線は、各サンプル処理条件の測定値の標準偏差を表します。

図 11b は、ポリスチレン標準粒子での類似の結果を示しています。直径 $1.54\mu\text{m}$ のポリスチレン粒子は、数時間の時間スケールと 20mL ガラスバイアルの高さに匹敵する長さスケールで沈降が最小限であるため、この実験のコントロールとして機能します。結果は、3つのサンプル処理条件すべてで同様の濃度とばらつきを示しています。沈降、手動処理、およびロボット処理で、それぞれ $5.8 \pm 0.3 \times 10^5$ 粒子/mL、 $6.1 \pm 0.5 \times 10^5$ 粒子/mL、および $5.3 \pm 0.7 \times 10^5$ 粒子/mL です。

討論：

上記の実験や他の多くの研究から、CMP スラリーのサンプル処理がナノ粒子の凝集に大きな影響を与えることは明らかです。凝集を正確にモニタリングすることは、スラリーの品質評価の重要な側面です。xSight と xStream を併用することで、ナノ粒子凝集体を定量的かつ信頼性の高い方法でモニタリングできます。

結論

THC は、CMP スラリー中のナノ粒子凝集体やその他の LPC の識別と特性評価に、有益で定量的な独自のアプローチを提供します。THC を実装した xSight は、多くの場合、希釈せずに使用濃度でスラリーを分析できます、またユーザーフレンドリーで汚染のない方法です。粒子サイズに加えて粒子の屈折率を測定することにより、THC は同じサンプル内の多数の粒子種を、それらの粒子サイズが似ている場合でも区別することができます。xSight は、1回の測定で複数種の正確で再現可能な濃度も決定します。このノートでは、xSight が信頼性と再現性のある結果を生成することを示しました。濁ったサンプルでもさまざまな種類の汚染物質を検出し、pH、イオン強度、サンプル処理の力学などのストレスに応じて汚染物質の濃度を監視できます。THC を使用したこのアプローチにより、ユーザーはサンプルをより深く理解し、一貫した測定が可能になります。さらに、Spheryx のソフトウェアは、粒子ごとの特性評価とサンプル特性の統計的概要をユーザーに提供します。



著者 :

Dr. Rostislav Boltyanskiy,
Spheryx Senior Scientist II & Director of Scientific Communications

ご質問及びデモ依頼は、昭光サイエンス（株）まで

info@shoko-sc.co.jp

参考資料

1. Krishnan M, Nalaskowski, JW, and Cook, LM. Chemical Mechanical Planarization: Slurry Chemistry, Materials, and Mechanisms. Chem. Rev. 2010, 110, 1, 178–204. doi.org/10.1021/cr900170z.
2. Brahma N, Talbot JB. Effects of CMP slurry additives on the agglomeration of alumina nanoparticles 1: General aggregation rate behavior. Journal of Colloid and Interface Science. 2014, 419, 56-60. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.029.
3. Beyer, K. Guthrie WL, Makarewicz SR et al. Chem-Mech Polishing Method for Producing Coplanar metal/insulator films on a substrate. 1990. US Patent number: 4,944,836.
4. Transparency Market Research. CMP Slurry Market. 2022.
<https://www.transparencymarketresearch.com/cmp-slurry-market.html>
5. Khanna AJ, Gupta S, Kumar P, Chang FC, and Singh RK. Quantification of shear induced agglomeration in chemical mechanical polishing slurries under different chemical environments. Microelectron. Eng. 2019, 210, 1. doi.org/10.1016/j.mee.2019.03.012
6. Khanna AJ, Gupta S, Kumar P, Chang FC, and Singh RK. Study of agglomeration behavior of chemical mechanical polishing slurry under controlled shear environments. ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018, 7, P238. doi.org/10.1149/2.0091805jss
7. Raghavan SR and Khan SA. Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica. J. Rheol. 1995, 39, 1311. doi.org/10.1122/1.550638
8. Bakier M, Suzuko K, Khojornrungruang, P. Study on Nanoparticle Agglomeration During Chemical Mechanical Polishing (CMP) Performance. Journal of Nanofluids, 2021, 10, 3, 420-430. doi.org/10.1166/jon.2021.1791.
9. Cheong FC, Kasimbeg P, Ruffner DB, Hliang EH, Blusewicz JM, Philips LA, and Grier DG. Holographic characterization of colloidal particles in turbid media. Applied Physics Letters, 2017, 111, 153702. <https://doi.org/10.1063/1.4999101>
10. Cheong FC, Kasimbeg P, Winters A, Blusewicz JM, Hliang E, Ruffner DB, Ihnfeldt RV, Grier DG, Philips LA. Holographic characterization of agglomerates in CMP slurries. ICPT 2018, 216.
11. Kosier S, Blackford D. A New Method for Determining the Size Distribution of Particles in CMP Slurries. ICPT 2018, 120.
12. Kiernan J, Bengochea LV, Johnston R, Kavaljer M. In-Line Refractive Index in Assay Characterization of Incoming Fresh and Effluent Spent CMP Slurry, ICPT 2018, 132.



13. Al-Gebory L, Menguc AP. The effect of pH on particle agglomeration and optical properties of nanoparticle suspensions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2018, 219, 46-60. doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.07.020
14. Godymchuk A, Papina I, Karepina E, et al. Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity. *Journal of Nanoparticle Research*. 2019, 21, 208. doi.org/10.1007/s11051-019-4634-y
15. Loosli F, Stoll S. Effect of surfactants, pH and water hardness on the surface properties and agglomeration behavior of engineered TiO₂ nanoparticles. *Environmental Science: Nano*. 2017, 1. doi.org/10.1039/C6EN00339G
16. Sadiq SA, Waseem Z, Hanif S et al. Investigation of the role of pH on structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles. *OP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng*. 2020, 863. doi.org/10.1088/1757-899X/863/1/012046
17. Palla BJ, Shah DO. Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using the Synergistic Effects of a Mixed Surfactant System. *J Colloid Interface Sci*. 2000, 223, 1, 102-111. doi: 10.1006/jcis.1999.6665
18. Lagudu URK, Isono S, Krishnan S, Babu SV. Role of ionic strength in chemical mechanical polishing of silicon carbide using silica slurries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, 445, 119-127. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.038
19. Chang FC, Tanawade S, Singh RK. Effects of Stress-Induced Particle Agglomeration on Defectivity during CMP of Low-*k* Dielectrics. *Journal of Electrochemical Society*. 2008, 156, H39. doi.org/10.1149/1.3005778
20. Khanna AJ, Chang FC, Gupta S, Kumar P. Characterization of the nature of shear-induced agglomerates as hard and soft in chemical mechanical polishing slurries. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2019, 011207. doi.org/10.1116/1.5065516
21. Chang FC, Kumar P, Singh R, et al. Role of interparticle forces during stress-induced agglomeration of CMP slurries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, 445. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.001