



Title	セラミック膜を用いたCMP排水処理技術
Author(s)	安部, 直樹; 八木, 康之; 前川, 弘一 他
Description	第8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 水処理1 . P4-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 181-185
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7231">https://hdl.handle.net/2115/7231</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-4-5_p181-185.pdf



4-5

セラミック膜を用いた CMP 排水処理技術

日立プラント建設(株) ○安部 直樹, 八木 康之  
前川 弘一, 大脇 良文

1. はじめに

半導体業界では情報処理の高速化や処理の大容量化を目的としてシリコンウエハの大口径化, 多層配線化, パターン幅の微細化など各種精密加工プロセスの技術開発が進められている。この一環としてウエハの平坦化技術があり CMP (Chemical Mechanical Polishing: 化学・機械研磨) 工程が新たに半導体プロセスに導入された。CMP 工程はウエハと研磨パッドの間に研磨剤を介在させ, ウエハと研磨パッドを回転させて表面研磨するものである。CMP 工程はこれからの半導体製造に欠くことのできない技術であり, 今後一層, 装置導入が進められると予想される。このため, 半導体製造工場ではウエハ研磨排水(以下, CMP 排水と称する)が新たに排出される<sup>1)</sup>。

CMP 排水には研磨剤の主成分としてシリカなどの微細粒子が含有される。通常, このような濁質排水は凝集薬品を添加して固液分離する設備で処理されるが, 濁質濃度が高い CMP 排水の場合は, 凝集薬品量や発生する汚泥の処分量が増加するため処理コストが高くなる。また, CMP 排水中の研磨砥粒を分離して, 水回収するニーズもある<sup>2)</sup>。そこで, CMP 排水処理にセラミック膜分離法の適用を検討したので, ここに報告する。

2. 実験材料及び方法

(1) 供試排水

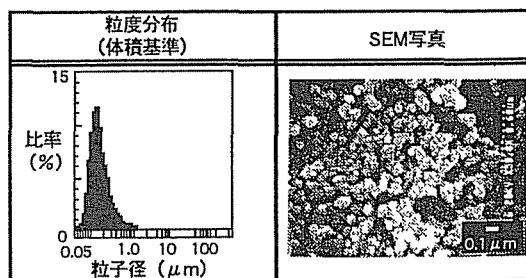
CMP 排水とは研磨スラリが CMP 工程で使用される超純水によって 40 ~ 50 倍に希釈されたスラリ濃度 1,000~3,000mg/L の濁質排水である。CMP 工程で使用する研磨スラリの主成分としてはシリカ系, アルミナ系, さらにセリウム系等があり, 用途に応じて使い分けされている。

本実験ではシリカ系の研磨スラリを所定濃度に希釈して使用した。スラリの性状分析結果を表 1 に示し, SEM 観察写真及び粒径分布測定結果を表 2 に示す。本スラリはシリカ濃度として 137,000mg/L を含むアルカリ性の乳白色溶液である。また, SEM 写真, 粒径分布から直径 0.1 μm 程度のシリカの微細粒子が主体であることが分かる。

表1 CMPスラリ性状

分析項目	分析値
pH	10.9
外観色	乳白色
全蒸発残留物 (mg/L)	141,000
全シリカ (mg/L)	137,000
溶解性シリカ (mg/L)	570

表2 粒径分布及びSEM写真



## (2) 実験装置概要

セラミック膜分離装置フローを図1に示す。この装置は原水槽、セラミック膜モジュール、循環ポンプで構成している。ろ過方式は濃縮液を循環するクロスフローろ過を採用し、膜面流速を高くすることで、粒子の目詰まりを防止している。セラミック膜モジュールの構造及び仕様を図2に示す。セラミック膜は分画分子量 50,000 相当の UF 膜 ( $\phi 30\text{mm} \times 1000\text{mm}$ ) で、 $\phi 2.5\text{mm}$  の穴が 61 個貫通したモノリス型 (レンコン状) 構造である。セラミック膜の支持層はアルミナ製で表面にチタニアコーティングが施されている。なお、本実験装置は膜面積  $0.48\text{m}^2$  の小型モジュールを用いた。

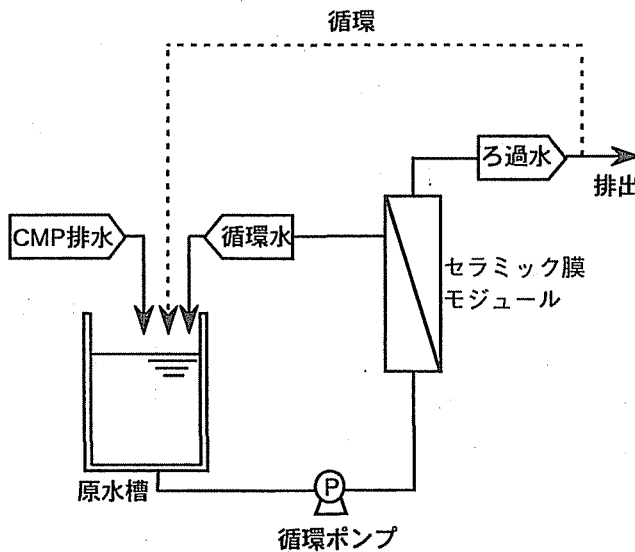
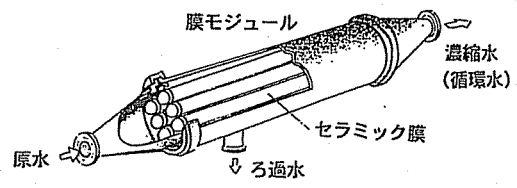


図1 セラミック膜実験装置



セラミック膜
寸法： $\phi 30 \times 1,000\text{mmH}$
(穴径： $\phi 2.5\text{mm}$ , 61穴)
支持層：アルミナ
膜表面：チタニア
膜面積： $0.48\text{m}^2/\text{本}$
分画分子量：50,000

図2 膜モジュール構造と仕様

## 3. 実験結果及び考察

### (1) 排水 pH とろ過特性

膜分離条件を調べるため、CMP 排水の pH による膜ろ過特性を検討した。pH と FLUX の関係を図3に示す。pH を変化させた場合、酸性領域よりもアルカリ性領域に維持した方が FLUX が増加する傾向があった。即ち、本実験で使用した CMP スラリはアルカリ性であるため、pH 調整せずに直接膜分離した方が FLUX は有利となる。しかし、pH9 以上ではシリカの特異で溶解性シリカ濃度が急激に上昇し、ろ過水中のシリカ濃度が上昇するため<sup>3)</sup>、水回収の面から pH9 以下に制御することが好ましいと判断した。

pH による FLUX 変化は排水に含まれるコロイドシリカ粒子の電位に起因すると考えられることから<sup>4)</sup>、pH とシリカ粒子のゼータ電位の関係を調べた。結果を図4に示す。シリカ粒子は中性ないしはアルカリ性領域で、マイナス電位を持つため電気的な反発により分散するが、低 pH でゼロ電位に近づき凝集し易くなる。酸性領域での FLUX 低下は、シリカ粒子が会合または凝集して膜表面に付着し易くなるためと考える。

以上のことから、セラミック膜適用時の pH を 7~9 とすることで、高 FLUX を維持でき、ろ過水シリカ濃度も水回収可能な濃度にできることが分かった。

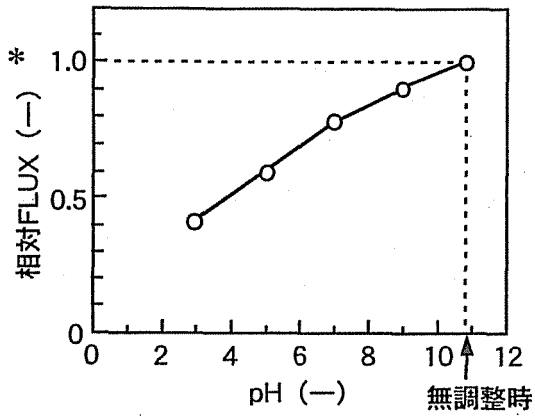


図3 ろ過性能に及ぼすpHの影響

\* : pH無調整時のFLUXを1とした相対値

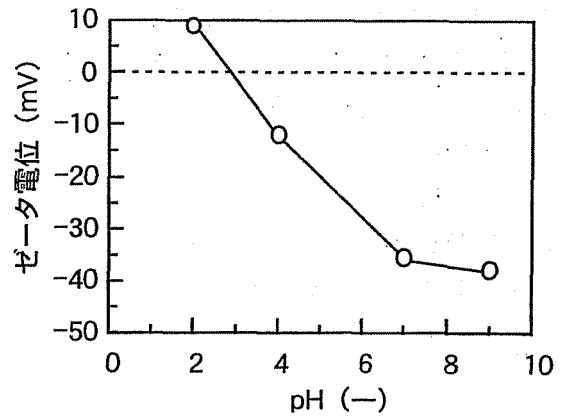


図4 pHとシリカ粒子のゼータ電位

(2) スラリー濃度と膜ろ過性能の評価

膜分離装置は対象排水の固形物濃度でろ過性能が変化する。このため、スラリーの濃縮濃度とFLUX の関係を調べた。結果を図5に示す。スラリー濃度が順次濃縮されるにつれて FLUX は低下した。スラリー濃縮倍率5までは大きなFLUX 低下が認められず、スラリー濃度によってFLUX の非濃度依存性域と濃度依存性域が存在することが分かった。

本結果に基づいて、スラリー濃縮倍率5を境に膜ろ過を分割することで、ろ過効率を向上した2段階膜ろ過方式を検討した。

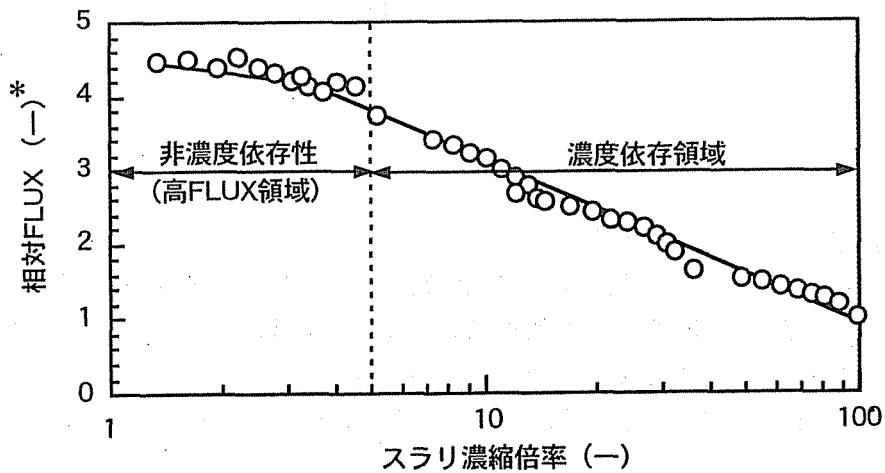


図5 スラリー濃縮倍率とFLUXの関係

\* : 濃縮倍率100の時のFLUXを1とした相対値

### (3) 2段膜ろ過方式の性能評価

前項で提案した2段膜ろ過方式の有効性を評価するため連続ろ過実験を行った。結果を図6に示す。ここで、連続ろ過実験はろ過水を再度原水槽に戻すことでCMP排水補給などのメンテナンスを省略した。

1段、2段膜ろ過のスラリ濃縮倍率を想定し、濃縮倍率5と50の2条件で連続ろ過を行った。1段目は濃度が薄いためFLUXは高く、2段目の約4倍であった。また、クロスフロー方式でろ過を行っているため、両条件ともに目づまりすることなく安定したFLUXを維持できた。

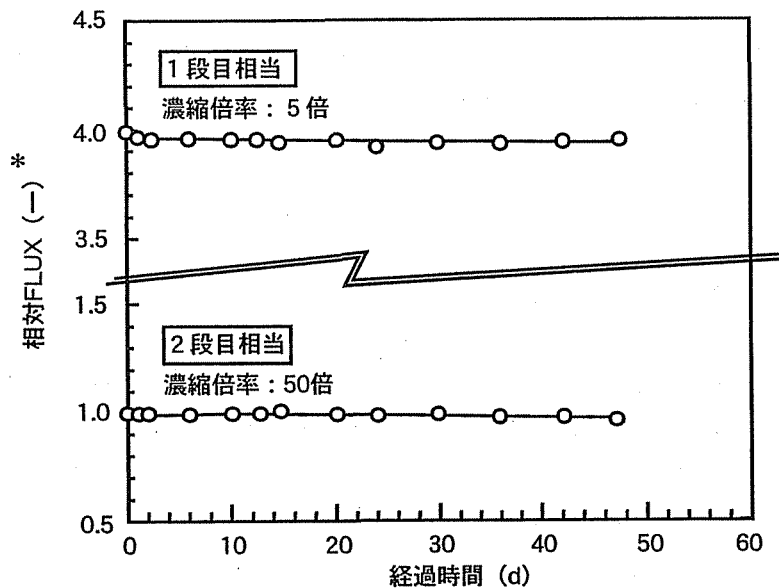


図6 連続ろ過実験結果

\* : 2段目相当時のFLUXを1とした相対値

### (4) 2段膜ろ過方式の経済性評価

2段膜ろ過装置の経済性を評価した。結果を表3に示す。2段膜分離装置では高いFLUXが得られるため、単段処理と比べて膜面積を1/2に低減できる。また、ポンプ台数削減や省スペース化などの効果があり、従来の単段方式と比較して設備費は85%、運転費は67%となり、コスト低減に大きく寄与できることが試算された。

表3 CMP膜ろ過装置のコスト比較

		単段膜分離	2段膜分離	
			1段目	2段目
システム概要				
設備規模	膜面積(%)	100	50	
	設備費(%)	100	85	
	運転費(%)	100	67	

4. おわりに

セラミック膜ろ過法による CMP 排水の基本ろ過特性並びにシステム検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) セラミック膜適用時の pH を 7～9 とすることで、高 FLUX を維持でき、ろ過水シリカ濃度も水回収可能な濃度にできた。
- (2) スラリー濃度と FLUX の関係について検討し、FLUX はスラリー濃縮倍率 5 以上から低下する傾向が分かり、スラリー濃縮倍率 5 を境界とする 2 段膜ろ過方式を採用した。
- (3) 2 段膜ろ過方式は、単段装置と比べて FLUX を約 2 倍にでき、必要膜面積が約 1/2 となることが分かった。

<参考文献>

- (1) 土肥俊郎, 河西敏雄, 中川威雄: 半導体平坦化 CMP 技術: 日本工業調査会, pp. 13-35 (1998)
- (2) 安部直樹, 大脇良文: CMP 排水の処理・リサイクルの現状と今後の課題: 砥粒加工学会誌, 43, 12, pp.532-535 (1999)
- (3) 日本化学学会編: 化学便覧基礎編 II: p.175, 丸善 (1984)
- (4) S. G. Yiantsios, A. J. Karabelas: The effect of colloid stability on membrane fouling: Desalination, 118, pp.143-152 (1998)