



# 新洗浄プロセスを適用したフィルターを用いた Wet Particleの要因同定および低減

日本ポール株式会社 応用技術研究所  
梅田 徹

本稿は、SPIE Advanced Lithography 2014において、株式会社SCREENセミコンダクターソリューションズ殿との共著にて、  
原題” Wet particle source identification and reduction using a new filter cleaning process”<sup>[1]</sup> で発表した内容を編集したものです。

## 1. はじめに

Wet Particleと呼ばれるスピコート後のウェハ上欠陥は、リソグラフィ用コーターデベロッパー内の薬液吐出ラインの立ち上げ状態を示す指標として広く利用されています。フィルター立ち上げ時のWet particleを削減できれば、薬液量、予防的メンテナンス (PM) 時間双方の削減に効果があると言えます。ウェハ表面検査装置の解像度が30nm以下へと微細化されることによって、フィルター取り付け後のWet Particle数は顕著に増加し、課題となっています。

一般的にWet Particle要因を同定することは、ナノスケールの異物を直接分析する方法が存在しないため困難ですが、以前の検討ではマイクロバブルを一つの要因として推定し、いくつかの推奨フィルター立ち上げ方法を示しました<sup>[2-4]</sup>。今回の検討においては、フィルター部材の清浄度がWet Particleに及ぼす影響を、新洗浄方法で処理したフィルターサンプルを用いて評価しました。さらに、フィルター溶出物とWet Particleの関係について詳しく調査しました。

## 2. 実験方法

### 2.1. 粒子清浄度および溶出物評価

Wet Particleに及ぼす影響を調べるため、従来品 (フォトクリーンEZD-2Xフィルター) および新洗浄プロセス適用品 (フォトクリーンEZD-2Xフィルター、XPオプション) について粒子清浄度および溶出物評価を行いました。粒子清浄度は超純水を使用し、40nm以上の計測が可能なりオンKS-18FX液中パーティクルカウンターを使用し、試験フィルター2次側の粒子を計測しました。抽出試験としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) あるいは塩化メチレンをフィルターカプセルに注入し、24時間浸漬を行いました。PGMEA抽出液については誘導結合プラズマ-質量分析計 (ICP-MS) を使用した、Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, ZnおよびPbの定量と、ガスクロマトグラフィ-質量分析計 (GC-MS) を使用した有機物の定量を行いました。塩化メチレン抽出液は蒸発乾固させ、不揮発性残渣物量 (Non volatile residue=NVR) を測定しました。

### 2.2. Wet Particle欠陥評価

Wet Particle欠陥評価用シリコンウェハは、SOKUDO DUOを用いて試験フィルターに通液させたTOK OK73シンナーをスピコートし作製しました。Wet Particle欠陥の検査は、KLA-Tencor Surfscan SP3を使用しました。

検査は、従来の>60nmと最新の>26nmという2つのクライテリアにて行いました。通液は、4L通液の時点における一時停止を除いては連続して行い、欠陥検査の間隔は500mL通液毎としました。

### 2.3. 有機物添加試験

どの有機物がWet Particleに最も影響するかを調べるため、OK73シンナーに有機物を故意に添加したものをを用いてWet Particle欠陥評価を行いました。従来品 (XPオプションなし) のフォトクリーンEZD-2Xフィルターの抽出液から一般的に検出される、炭化水素類1種類 (hydrocarbon 1-1)、添加物2種類 (additive 1-1,1-2)、また別種の添加物1種類 (additive 2-1) をそれぞれ0.1mg/Lの濃度でOK73シンナーに添加したものを作製しました。各有機物添加シンナーはその後、電子工業用ではない添加試薬中に存在することが想定される微粒子を除去するため、問題の有機物を含むしない超精度20nmのフッ素樹脂製フィルター (ミニ・クリーンチェンジフィルター) でろ過を行いました。有機物添加シンナー10mLを300mmシリコンウェハにスピコートし、26nm以上のWet ParticleをSurfscan SP3を用いて測定しました。何も添加せずに同様の処理をしたOK73シンナーをBlankとしました。



### 3. 結果と考察

#### 3.1. 粒子清浄度および溶出物評価

結果を図1-3および表1に示します。フィルターの洗浄プロセスの違いに対して、>40nmの純水中粒子清浄度および金属溶出量にほとんど差はありませんが、新洗浄プロセス(XPオプション)を適用したフィルターはNVRと有機溶出物が顕著に低減されていると言えます。今回のサンプルのような高密度ポリエチレン(HDPE)ハードウェアを使用したフィルターのNVRはフーリエ変換赤外吸光分析(FT-IR)に基づき、有機物が主体であると推定されることから、新洗浄プロセスを適用したフィルターにNVRが少ないという結果は、GC-MSで同定された結果とともに有機溶出物が少ないことを示していると考えられます。

この実験において、NVR, ICP-MSおよびGC-MSで検出された溶出物量は、実際のユースポイントにおいては、フラッシングされてしまう初期の溶出物であり、また、24時間浸漬を実施していることから、実際のユースポイントよりも大幅に高い値となっていると推定されます。

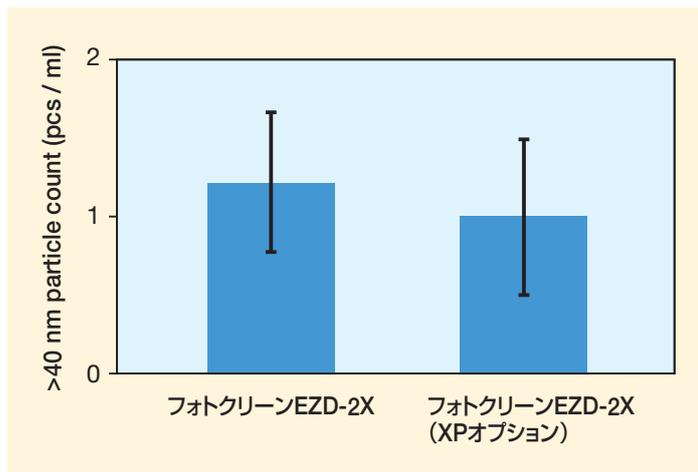


図1：純水通液におけるフィルター2次側の>40nmパーティクルカウント  
エラーバーは測定期間における標準偏差を示す

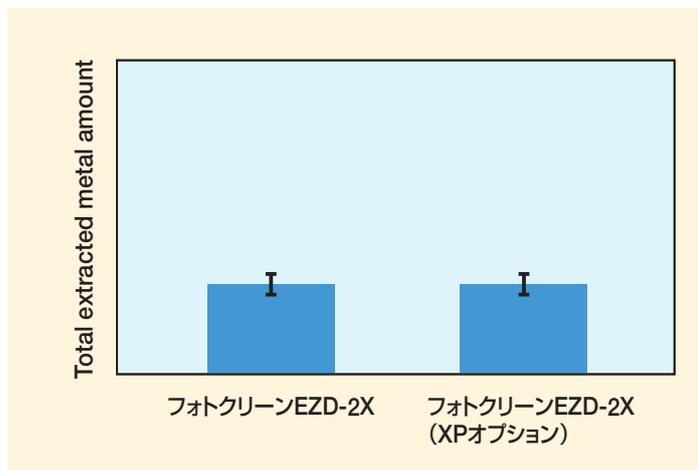


図2：PGMEA24時間浸漬におけるフィルターの溶出金属量(12元素合計)  
エラーバーは2サンプル測定における最大、最小を表す

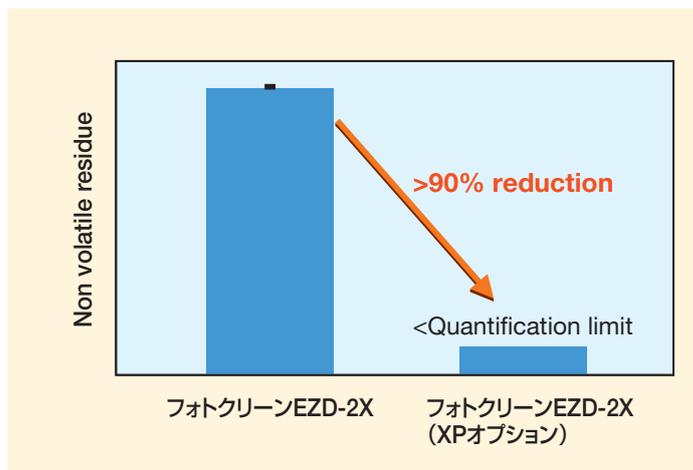


図3：塩化メチレン24時間浸漬によるフィルターの不揮発性蒸発残渣物(NVR)量  
エラーバーは2サンプル測定における最大、最小を表す

表1：PGMEA24時間浸漬におけるフィルター溶出物のGC-MS分析結果  
ヘキサデカン換算値(単位: mg/L), 検出下限値=0.15 mg/L,  
定量下限値=0.5 mg/L

Library search results	フォトクリーンEZD-2X		フォトクリーンEZD-2X (XPオプション)	
	Sample 1	Sample 2	Sample 1	Sample 2
Hydrocarbon A	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5
Hydrocarbon B	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5
Hydrocarbon C	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5
Hydrocarbon D	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	Not detected	Not detected
Additive A	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	Not detected	Not detected
Hydrocarbon E	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	Not detected	Not detected
Hydrocarbon F	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	Not detected	Not detected
Additive B	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	Not detected	Not detected
Additive C	> 0.15, < 0.5	> 0.15, < 0.5	Not detected	Not detected

#### 3.2. Wet Particle欠陥評価

フィルター立ち上げ時におけるWet Particleの傾向を図4と図5に示します。ここに示した>60nmと>26nmといった検査基準の違いにより、フィルター洗浄プロセスによるWet Particleの傾向が顕著に異なると言えます。



### 3.2.1. 従来の検査基準 (>60nm) における評価

図4に示すように、>60nmの検査基準においては、今回適用した新洗浄プロセスによる影響はほとんど見られませんでした。

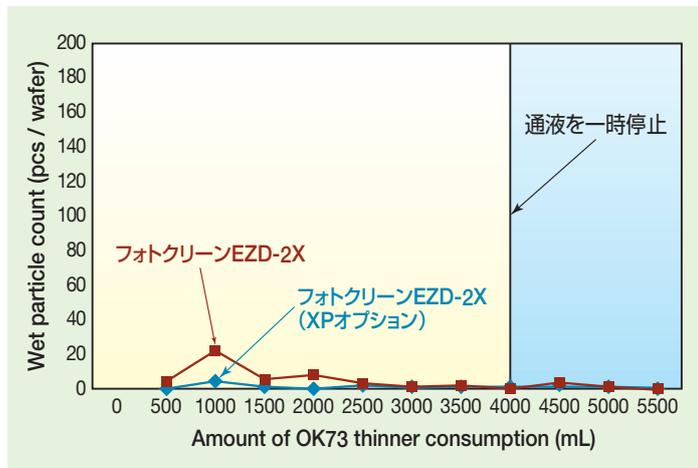


図4：>60nmの検査基準におけるベアシリコンウェハ上のWet Particle数 vs. SOKUDO DUOでのフィルター取り付け後薬液消費量  
試験液：TOK OK73シンナー  
KLA-Tencor Surfscan SP3によるWet Particle検査結果

### 3.2.2. 最新の検査基準 (>26nm) における評価

対照的に、図5に示すように、>26nmにおける評価においては、欠陥数の差が顕著に見られました。通液量500mLにおける新洗浄プロセスを適用したフィルターのWet Particle数は、従来フィルターの約1/10となり、さらに、通液量4Lにおける一時停止後に従来フィルターにおいて見られたWet Particle数の再上昇は新洗浄プロセス適用フィルターにおいては見られませんでした。この結果により、新規開発した洗浄プロセスは、有機溶出物低減に効果があると言えます、また、有機溶出物はWet Particleの要因である可能性があると言えます。新洗浄プロセスはまた、現在最新の30nm以下の性能を持つ検査において有効であると言えます。

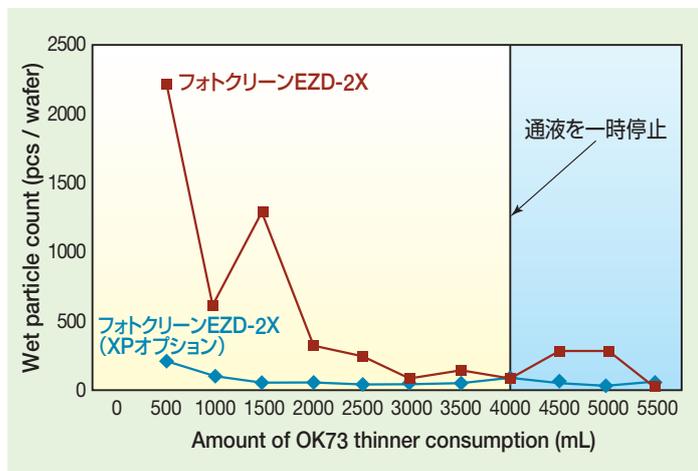


図5：>26nmの検査基準におけるベアシリコンウェハ上のWet Particle数 vs. SOKUDO DUOでのフィルター取り付け後薬液消費量  
試験液：TOK OK73シンナー  
KLA-Tencor Surfscan SP3によるWet Particle検査結果

### 3.3. 有機物添加実験

図6に、添加した各有機物の融点に対する有機物添加OK73シンナーをスピコートしたシリコンウェハ上のWet Particle数を示します。ボトリング、液輸送や手動塗布等の作業によると考えられる高いBlank値となっていますが、実験結果は十分に有意差があると考えられます。この結果から、Wet Particle数は添加した有機物の実験時における状態に関連しているように見えます。具体的には、実験温度(23°C)において、液体あるいは液体に近い状態であるadditive 1-1、1-2はBlankレベルであるのに対して、固体であるhydrocarbon 1-1およびadditive 2-1は顕著に高いカウントとなっています。

有機物の状態がWet Particleに関連するという理由は次のように考えられます。有機物が液体の場合、スピコート後に薄いフィルム状になるか、蒸発してしまい、Wet Particleとして検出されないと考えられます。一方、有機物が固体の場合は、スピコート後に固化し、Wet Particleとして検出されたと考えられます。

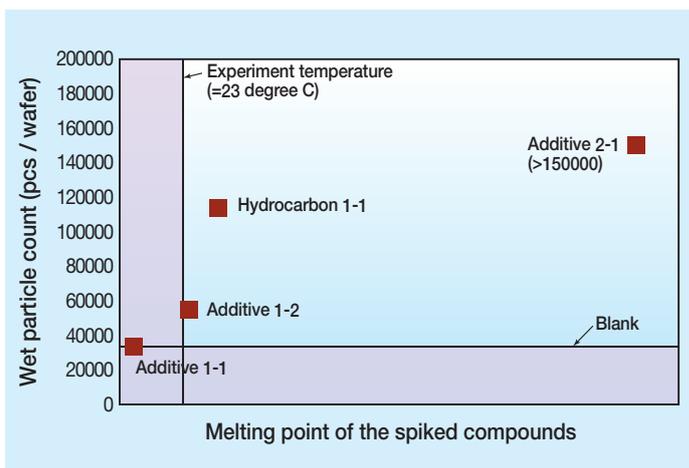


図6：4種の有機物を添加したOK73シンナーをスピコートしたベアシリコンウェハ上の>26 nm Wet Particle数 vs. 添加有機物の融点  
KLA-Tencor Surfscan SP3によるWet Particle検査結果



## 4. 結論

有機溶出物を低減するために開発された新洗浄プロセスを適用したフィルターは、フィルター立ち上げ時および通液一時停止後のWet Particleを低減可能であることがわかりました。この結果は、フィルターの構成材料から溶出される有機物が最新の検出感度で検出されるレベルのWet Particleの要因である可能性を示唆しています。さらに、有機物添加実験において、従来品の溶出物として検出される有機物のうち、固体のものが実際にWet Particleを増加させることがわかりました。

Wet Particle評価に60nm以下の検出感度が必要な最新のリソグラフィプロセスにおいては、XPオプション適用製品を推奨いたします。また、従来製品は、すでに確立されたプロセスには対応可能です。今回の実験結果は、次世代リソグラフィ用フィルター製品の開発、半導体デバイス製造における薬液の削減およびPM時間の削減の双方に役立つものと言えます。

### 参考文献

- [1] Umeda, T., Tsuzuki, S., Morita, A., Shimizu, H., "Wet particle source identification and reduction using a new filter cleaning process," Proc. SPIE 9051, 90511F (2014).
- [2] Umeda, T., Tsuzuki, S., Numaguchi, T., Sato, N., Yamamoto, C. and Sato, M., "Start up Optimization for Point-of-Use Filter in Lithography Process," Proc. ISSM, p. 497 (2007).
- [3] Umeda, T., Tsuzuki, S., Numaguchi, T., "Effective Start up Study and Factor Analysis for Lithography Process Filter," Proc. ISSM, p. 27 (2010).
- [4] Umeda, T., Sugiyama, S., Nakamura, T., Momota, M., Sevegney, M., Tsuzuki, S., Numaguchi, T., "Solvent pre-wetting as an effective start-up method for point-of-use filter," Proc. SPIE 8325, 83252H (2012).

### 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**