



ポールニュース

Vol.122

ろ過・分離・精製の問題解決

[製品紹介]

- ラボ用超純水・純水製造装置
カスカーダ II. I 1

[製品紹介]

- 再生医療に最適なバイオリクターシステム
Xpansion マルチプレート・バイオリクターシステム ... 3
- 自動車製造プロセスで活用されるポールのろ過分離技術
前処理、電着塗装、塗装（中塗り・上塗り） 5

[最先端半導体デバイス製造]

- さらなる平坦化が進むCMPプロセス 8

[新製品]

- 最先端リソグラフィプロセス用5nmフィルター
ウルチプリーツ・P-ナイロン 11

[技術論文]

- 自己組織化リソグラフィ用レジスト中の
ろ過によるメタル及びゲル除去メカニズムの検討 ... 13



ラボ用超純水・純水製造装置 カスカーダⅡ.Ⅰ

すべての工程を見直し、独自の技術を採用。
使いやすさと低価格化を追求した斬新なシステムに一新!!

カスカーダⅡ.Ⅰは、完全一体化したラボ用の超純水製造装置です。水道水から純水を、1時間あたり5~30L製造できます。このシステムは、前処理カートリッジのモジュール化、2段階RO製造システム、リアルタイムTOCモニター、2段階イオン交換カートリッジ、製薬グレードPOU、大画面カラータッチスクリーン等を採用しています。純水 (ASTM TypeⅡ) と超純水 (ASTM TypeⅠ) を、採水ディスペンサーから1分あたり2L採水することができます。

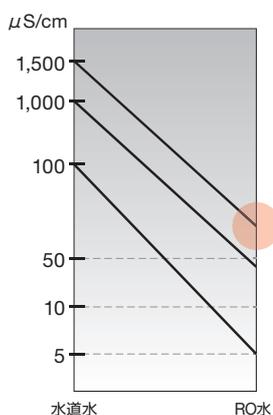
カスカーダⅡ.Ⅰは、タンク貯水を超純水ループを通して循環させることで、タンク貯水の水質を向上させることが可能です。リザーバータンクに比抵抗センサーを設置し、タンク水質を管理することもできます。水質と操作状況は、リアルタイムで本体およびディスペンサーにカラー表示されます。リモート・ディスペンサースタンドは上下動タイプでコンパクトに設計されており、限られた実験台のスペースを最大限に活用することができます。



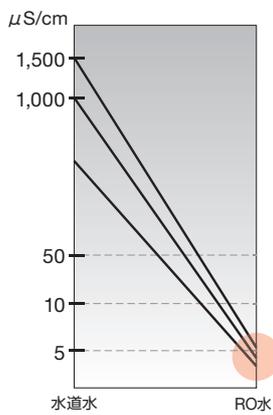
2段階RO精製システム

通常、供給水(水道水)は、逆浸透膜(RO)カートリッジでRO水と濃縮水に分けられます。ROカートリッジが複数本ある場合は、濃縮水を2本目以降のROカートリッジで再度RO水に分けます。新カスカーダ・システムは独自の2段階RO精製技術により、一度製造したRO水を2段階目のROカートリッジに通すことで、さらにRO水の品質を向上させます。これにより、イオン交換カートリッジの負担をより軽減することが可能です。特に、水道水質に問題がある施設では前処理カートリッジを併用することで、より効果を発揮することができます。

1段階ROシステム (通常)

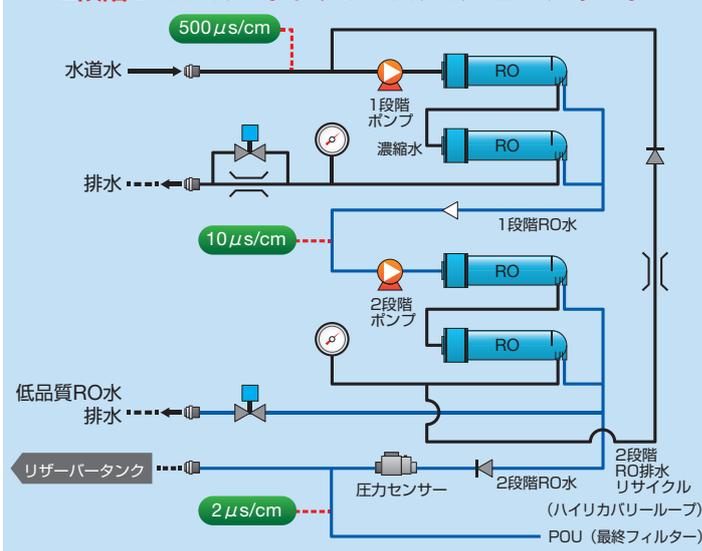


2段階ROシステム (特許)



供給水の導電率が高くても
10 μS/cm以下のRO水を生成

2段階4×ROカートリッジシステムフローチャート



製品紹介 カスカーダII.I

超純水採水

各国のTypeI水質基準(ASTM, CAP, ISO3696, CLSI)に準拠、かつ基準以上の水質があり、より厳しい用途に適合。

● 分析用途

HPLC, UHPLC, AA, ICP, LC-MS
GC-MS, ICP-MS, イオンクロマトグラフィ
電気化学、液中微粒子測定器、TOC分析

● ライフサイエンス用途

PCR, DNAシーケンス
電気泳動、細胞培養液調製
分子生物・モノクローナル抗体調製

純水採水

各国のTypeII純水基準(ASTM, CAP, ISO3696, CLSI)に準拠、かつ基準以上の水質。JISK0557「用水・排水の試験に用いる水」のA3に相当する水質。日本薬局方の精製水基準値に適合。

● バッファー調製

- pH調製用液
- 微生物用培地調製
- 分析 / 合成用化学試薬調製

● 超純水製造用水

- 自動ガラス器具洗浄用水
- 臨床分析機 / 蒸気滅菌機用水

■ カスカーダ II.I の製造水質

タイプ	純水 (Type II)	超純水 (Type I)
比抵抗 (MΩ・cm @ 25 °C)	> 5	18.2
TOC (ppb)	< 30	≤ 5 ^{*3}
バクテリア (CFU / mL)	< 0.1 ^{*1}	< 0.1 ^{*1}
粒子 (> 0.2 μm)	< 1 / mL ^{*1}	< 1 / mL ^{*1}
エンドトキシン (EU / mL)	< 0.001 ^{*2}	< 0.001 ^{*1}

*1 バクテリア用POU 設置時

*2 エンドトキシン用POU 設置時

*3 供給水のTOCが2ppm以下の場合

本体のシステム構成

■ インターフェース

- 7インチカラータッチスクリーン
- 日本語対応

■ 純水ループ

- 2段階RO精製技術 (特許)
- 純水の製造量 : 5、10、20、30 L/h
- RO水ハイリカバリーキット

■ 超純水ループ

- 大容量 2×ツインイオン交換カートリッジ
- RO水、DI水、低TOC、低ホウ素用カートリッジ
- リアルタイムTOCモニター

■ ディスペンサー

- 2.4インチカラースクリーン
- フレキシブルディスペンサー
- 製薬グレードPOU

■ 漏水検知機能

■ マルチモニタリングシステム



メイン画面



操作画面



Type I ディスペンサー画面



Type II ディスペンサー画面

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。

【ラボラトリー事業部】 TEL.03-6386-0993

再生医療に最適なバイリアクターシステム

Xpansion マルチプレート・バイリアクターシステム

グレードCまたはDの環境で細胞の播種、剥離、回収および培地交換などが可能になり、クリーンベンチ内での作業を劇的に減らせます。

培養中にモニターしたpH、溶存酸素濃度、およびガス流量から培養を自動制御することで、再現性のある製造工程が可能になり、安定した品質を達成できます。



● 従来システムの「マルチトレイ」のコンセプトを継承



=



Xpansionプレート

● ガンマ線滅菌済みのクローズドシステムによる安全性の向上

● 圧倒的な省スペース化

● コントローラーからの制御されたガス供給によりCO₂インキュベーターが不要*

* 培養には通常のインキュベーターを使用します

細胞培養のさまざまなニーズにお応えします！

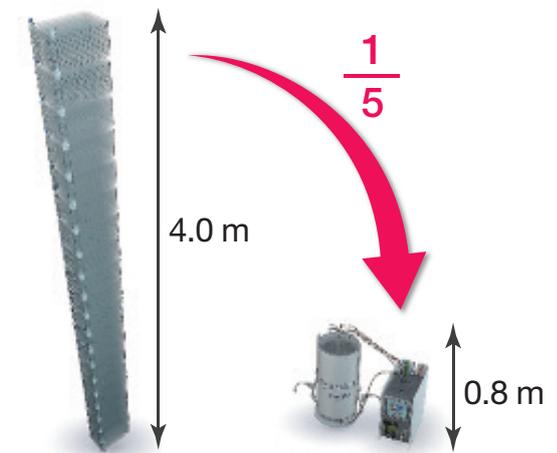
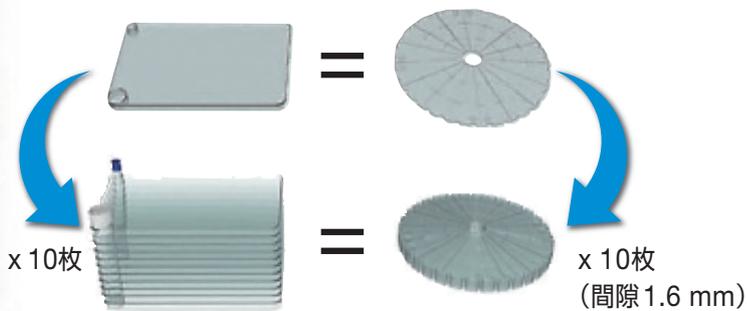
- 細胞を最終製品とし、大量生産を見据えている
- 現状の方法では、製造工程管理・品質管理に限界がある
- コンタミのリスクを最小限にしたい
- プロセス開発、スケールアップをできるだけ容易にしたい
- pH、溶存酸素濃度をモニタリング・制御したい
- 初期投資を抑えたい
- 煩雑なクリーンベンチ内の作業を減らしたい



Xpansion バイリアクター (シングルユース培養器部分) の特長的な仕様

- USP生物反応性試験クラスVI<88>を実施して生物学的安全性が確認された材質(プレート:ポリスチレン)を使用
- ガンマ線滅菌済み(> 25kGy)
- 各プレートの間隙は1.6mmで、従来システムの高さ1/5というコンパクトさ
- プレート枚数は10枚、50枚、100枚、200枚と用途に合わせて選択可能

Xpansion MPB-10の場合



● Xpansionの使用イメージ

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。

【バイオフィーマ事業部】 TEL.03-6386-0995

自動車製造プロセスで活用される ポールのろ過・分離技術

プレス／成型

- 装置稼働率の向上
- 装置信頼性の改善
- 保全コストの削減



スーパディスク
(ワニス除去フィルター)



ウルチフリーツSRT
(油圧フィルター)

前処理と電着塗装

- 不良率の低減／リワークの削減
- UFシステムの保護



マークスマン / ネクシス



バッグフィルター



FerrX5000

塗装(中塗り・上塗り)

- 不良率の低減／リワークの削減
- 表面仕上げ精度の改善



ネクシス / プロファイルII



リターンライン用
バッグフィルター

ボディ

最終組立

- 流体の清浄度改善
- 清浄度の計測
- 流体の寿命延長
- 流体の状態監視



PCM清浄度モニターとウォーターセンサー(WSシリーズ)



ウルチフリーツSRT
(油圧フィルター)



浄油機

出荷

部品洗浄

- 部品/機器の清浄度改善
- 洗浄液の寿命延長
- 部品/機器清浄度の評価
- 廃液量の削減



ネクシス / プロファイルII



Pall クロムレスキャビネット



クラリフロ油水分離システム

金属加工

- ツールの寿命延長
- 表面仕上げ精度の改善
- 不良率低減
- 機械の信頼性向上
- 流体の寿命延長
- 流体の状態監視
- 廃油液の削減



マークスマン
マルチブローフィルター



スーパディスク

パワートレイン

外注部品

ユニット組立とテスト

- 流体の清浄度改善
- 流体の寿命延長
- テスター性能の高効率化
- 清浄度の計測
- 流体の状態監視



プロファイルII



ウルチフリーツSRT
(油圧フィルター)



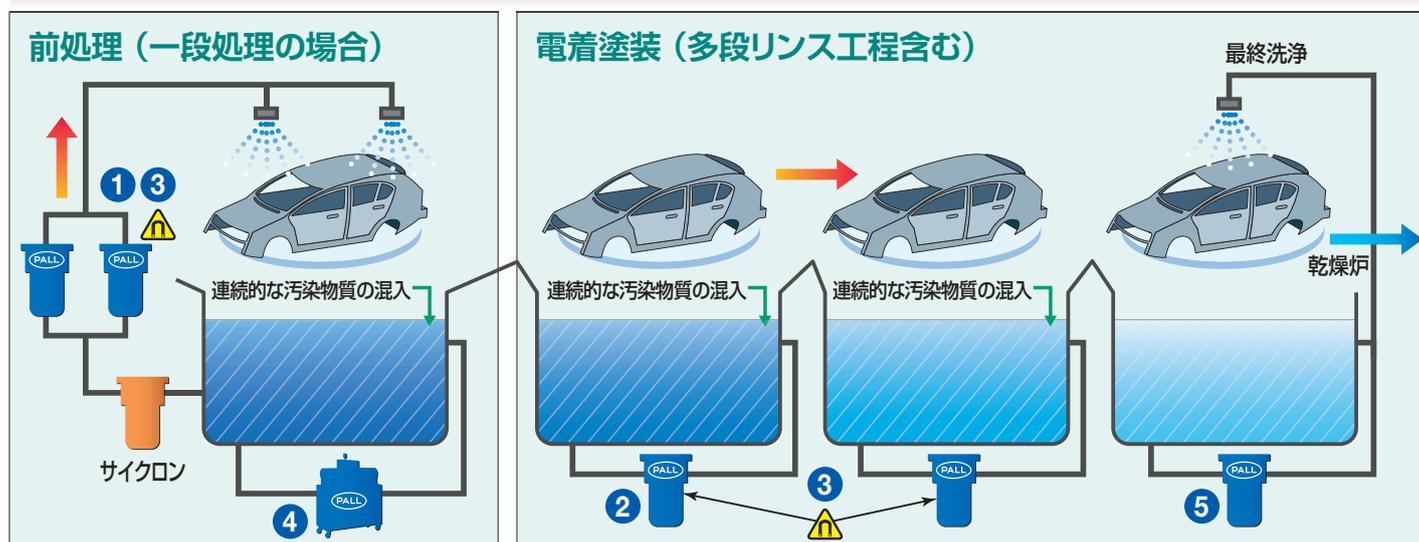
浄油機

前処理と電着塗装

洗浄液・表面処理流体の清浄度管理 - バグフィルター 技術

- 電着塗装工程では、車体鋼板の洗浄・すすぎ・表面処理工程が多数あります。
- 洗浄液、表面処理用流体は循環使用されます。
- 洗浄液、表面処理用流体には、ボディに付着していた加工油や、溶接スパッタ、シーラー、マスキング剤等の製造過程で生じる汚染物質が蓄積されます。
- 汚染物質をシステムから除去しなければ、ボディに再付着し、薬液の処理効果を低下させ、システム全体の性能に悪影響を与えます。
- その結果、製品全体の品質と顧客満足度を低下させる恐れがあります。
- 汚染物質除去用として、一般的にバグフィルターが使用されています。
- 流体の清浄度レベルは、品質目標とコスト、更液頻度によって異なります。

前処理・電着塗装工程におけるボールのろ過分離製品設置例



① バグフィルター

サイクロンフィルター(一般的なプレフィルター)の下流にPONGなどの標準型バグフィルターやPOEXなどの長寿命フィルターを設置(除粒子性能100 μ m~25 μ m)。

循環流体の最小流量を確保するため、交換差圧として103kPa(15psi)を推奨。

② バグフィルター

電着塗装システムでは、多段階の工程で標準型フィルターを使用。除粒子性能を(100 μ mから50 μ m、25 μ m、10 μ m、5 μ mへと)徐々に高める。

表面処理品質向上と不良率低減

- 仕上げと外観品質を向上
- リワークを低減
- 副資材使用量を低減
- 前処理／電着工程の流体寿命を延長

③ マグネットキャンドル

バグフィルター内部に常置できるマグネットキャンドルは、バグフィルターの寿命を30%程度延長。ランニングコストを低減し、流体の清浄度を向上。

④ マグネットセパレーター FerrX5000

鉄系粒子(特に溶接スパッタ)が電着前処理槽を含む複数のタンクに高濃度で含まれる場合は、磁性粒子の除去に移動式マグネットセパレーターFerrX5000が有効。

⑤ カートリッジフィルター

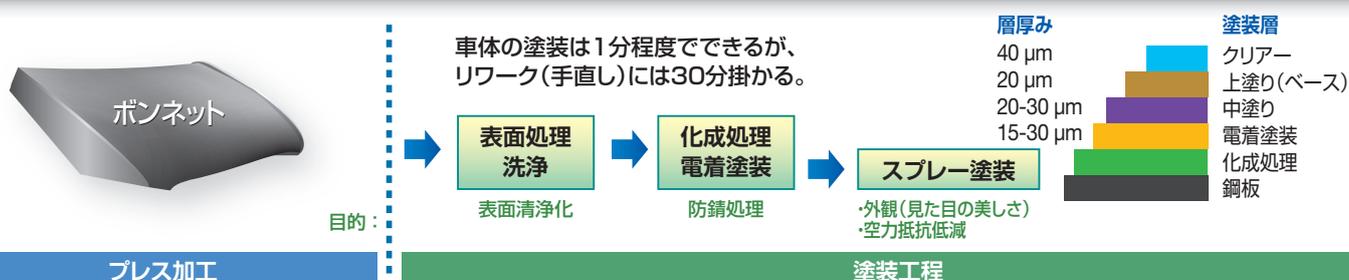
最終洗浄工程用として、バグフィルター互換の大口径カートリッジ(マークスマンNXAM、20 μ m)も使用可能。

塗装(中塗り/上塗り/クリアー塗装)

塗料調合室から塗装ブースまで、全塗料・流体をろ過で管理

- 塗装は複数工程に分かれた車体加工/仕上げの最終段階です。
- 多種類の塗料、流体が使用され、多層構造の車体塗装は重要な工程です。
- 消費者は車体外観を重視するため、塗装欠陥は消費者クレームのトップとなっています。
- 塗装品質、不良率は塗装工程全体の収益性に影響を与えます。

多層構造の車体塗装



上塗り工程におけるポールフィルター設置例

● 塗料調合室 (paint shop)

圧カライン用デプスフィルター

- ① デプスフィルター(ポリプロピレン製)
プロファイルIIまたは、ネクシスNXT
- ② バグフィルター(サイズ4)
戻り配管用バグフィルター(NMOシリーズ)
- ③ プロファイルII・カプセルフィルター(150 μm)
- ④ ナイロン製、グラスファイバー製フィルター(溶剤用)
ナイロン・プロファイル、ウルチポアGFプラス

● 塗装ブース (spray booth)

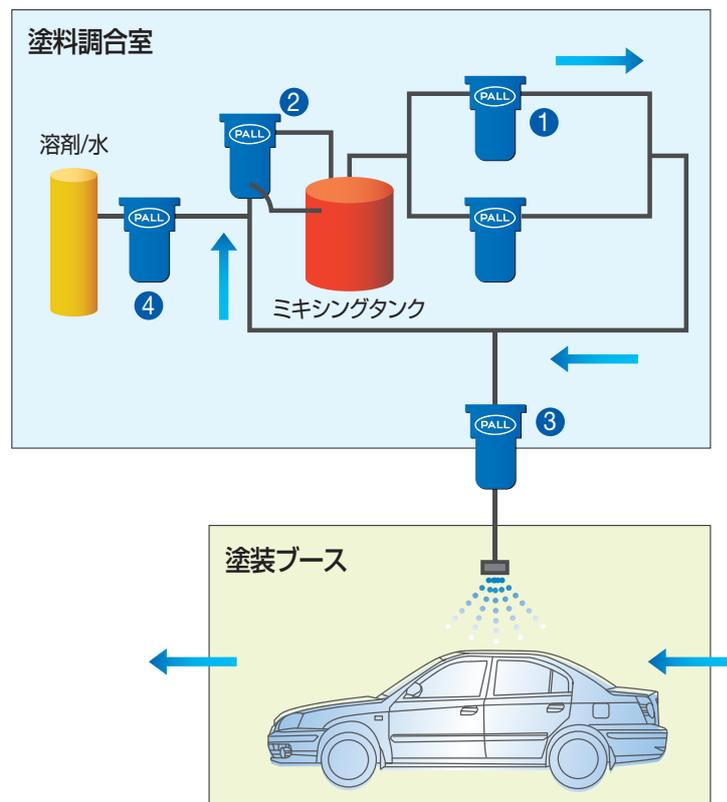
塗装用ロボット直接搭載カプセルフィルター

■ ろ過精度選定のガイドライン

ろ過対象	プロファイル II	ネクシス NXT	バグフィルター(NMO)
溶剤*/水	1 μm - 10 μm	(プロファイルII)	--
樹脂	10 μm - 20 μm	10 μm	--
分散剤	20 μm - 70 μm	30 μm	--
中塗り塗料	70 μm - 100 μm	50 μm	50 μm - 100 μm
単色 ベースコート	40 μm - 100 μm	30 μm	50 μm - 100 μm
メタリックマイカベースコート	100 μm - 150 μm	150 - 200 μm	75 μm - 200 μm
クリアー塗料	20 μm - 40 μm	10 μm	10 μm

* ナイロン・プロファイル またはウルチポアGFプラス

■ 上塗り(ベースコート)工程



多種多様なろ過製品設置により 不良率改善と収益性の向上

- 塗料の種類(水性塗料・溶剤型塗料)に適した材質・性能のフィルター選定
- 工程(中塗り、上塗り、クリアー塗装)に対応した形状・性能のフィルター選定
- 欠陥率を低減(ブツ、ハジキの低減)し収益性向上

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。

【メカトロニクス事業部】 TEL.03-6901-5790

さらなる平坦化が進む CMPプロセス

最先端半導体デバイス製造

1 配線幅の微細化 → 14 nm以下へ

スマートフォン、タブレットPC向けの半導体デバイスは需要が伸長を続けており、2015年度以降も、半導体設備投資は、ファブリティやメモリーメーカーを中心に増加する見込みです。また、半導体に求められる能力もさらに大きくなり、メモリーの大容量化や配線幅の微細化が進んでいます。ITRSロードマップ(表1参照)によると、今後、14nmなどのプロセスが本格的にスタートし、10nm、7nmといった10nm以下の開発も進みます。さらには、FinFETや3D NANDタイプのデバイスが登場し、平坦化、マイクロスクラッチ等の欠陥の削減はますます大きな問題となります。

CMPスラリーにはいくつかの種類があり、研磨される材料により、スラリーの種類は異なっています。また、配線幅の微細化や3D構造の設計変更に対応して、各研磨用CMPスラリーも変化しています。たとえば、砥粒種の変更、砥粒濃度の低濃度化、砥粒サイズの縮小化等が進められています。

表1: ITRSロードマップ

Year of Production	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
DRAM ½ Pitch (nm)	36	32	28	25	23	20	18	16
MPU/ASIC Metal 1 (M1) ½ Pitch (nm)	38	32	27	24	21	19	17	15
MPU Physical Gate Length (nm)	24	22	20	18	17	15	14	13
Wafer diameter (mm)	300	300	300	450	450	450	450	450

2 STI / Cuの研磨技術の進化に対応したメンブレンフィルター

CMPスラリーの改善に伴い、CMPスラリーのマイクロレベルサイズの粗大粒子の減少、砥粒粒子の粒度分布の収縮などの動きに合わせて、ろ過フィルターについても各スラリーの特徴に合った製品が必要です。特に、STIとCuの研磨は技術が進み、CMPスラリーの改良、品種の増加が見られます。次世代向けCMP技術においては、要求された粗大粒子の除去は、従来のデプスフィルターでは十分にできておらず、高性能フィルターが必要です。

次世代向けの技術として、当社では、ナイロン製メンブレンフィルターを提案しています。表2にボールフィルターのテクノロジーロードマップを示します。ポリプロピレン製デプスフィルターのプロファイル・シリーズに変わって、最先端のSTI、Cu向けではN66メンブレンフィルターへと移り変わってきています。

表2: 各アプリケーション別のポールフィルターテクノロジーロードマップ

Year of Production	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
ILD	プロファイルⅡ 0.5 μm		プロファイルⅡ 0.3 μm		プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイルⅡ 0.2 μm	
W	プロファイルⅡ 0.3 μm		プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイル・ナノ 100 nm	
1st Step Cu	プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイル・ナノ 100 nm		プロファイル・ナノ 100 nm		N66 メンブレン	
Cu Barrier	プロファイルⅡ 0.3 μm		プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイル・ナノ 100 nm	
STI	プロファイルⅡ 0.2 μm		プロファイル・ナノ 100 nm		プロファイル・ナノ 100 nm		N66 メンブレン	

3 デプスフィルターとメンブレンフィルターの違い

従来のポリプロピレン製デプスフィルターとナイロン製メンブレンフィルターの特徴として、膜の厚さや除去する異物のターゲットサイズがそれぞれ異なっています。

① ポリプロピレン製デプスフィルター

図1に“プロファイルⅡ”ポリプロピレン製フィルターのスラリーろ過時の特徴について示します。“プロファイルⅡ”は、ポリプロピレン製デプスフィルターで、テーパ構造になっています。そのため、広い範囲での粗大粒子の除去を得意としています。特にCMPスラリーでは、1 μm以上のサイズの粗大粒子の除去を得意としています。1 μm以下の異物については、十分に除去することができません。

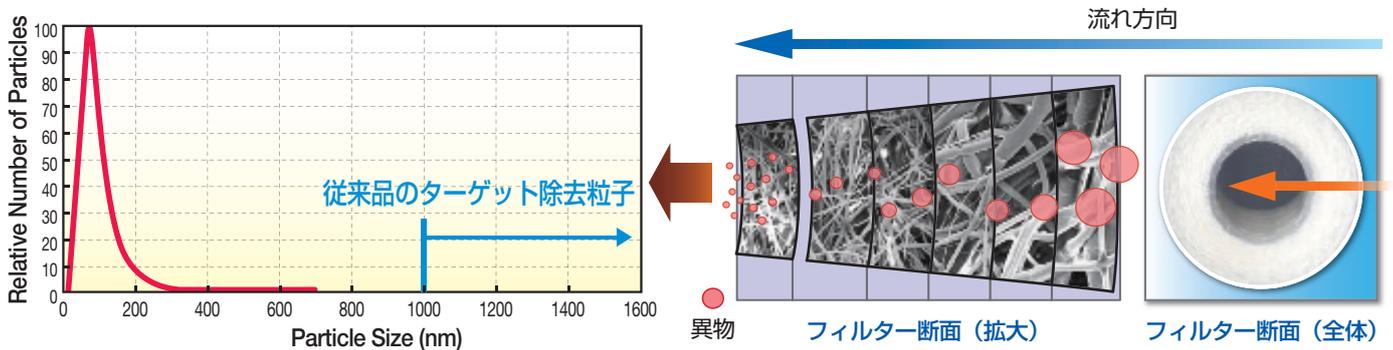


図1: “プロファイルⅡ” デプスフィルターによる粒子除去の特徴

② ナイロン製メンブレンフィルター

図2に“ウルチポアN66”ナイロン製メンブレンフィルターのスラリーろ過時の特徴について示します。先に述べたように、最先端のCMPスラリーは砥粒粒度の縮小化、粒度分布の幅が狭くなり、さらには、粗大異物の量も減少してきています。特に1 μm以上の異物は、減少しており、従来のテーパ構造のデプスフィルターでは効果が発揮できません。ターゲット粒子サイズの絞られた異物ろ過では、薄い膜のメンブレンフィルターの方が効果があり、最先端技術で要求されている数百nmレベルのサイズの異物を除去することができます。

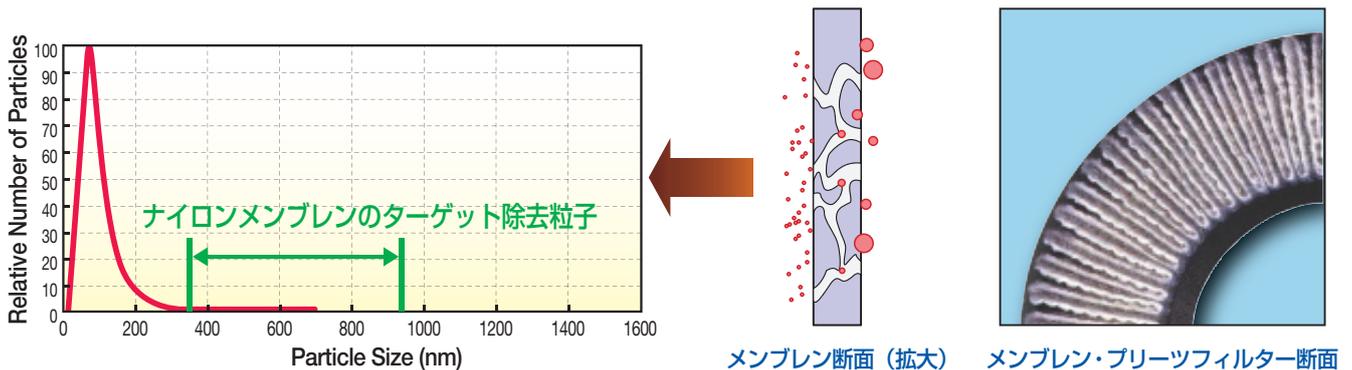


図2: “ウルチポアN66” メンブレンフィルターによる粒子除去の特徴

4 ウルチポアN66フィルター

CMPスラリー向け“ウルチポアN66”フィルターには、 $0.1\mu\text{m}$ (NIE)、 $0.2\mu\text{m}$ (NAE)、 $0.45\mu\text{m}$ (NBW,NX)のグレードがあります。

特長

- 純度の立ち上がり早い
- 全品出荷前完全性試験済み
- 全品出荷前超純水フラッシング済み
- 抽出物が少ない
- 初期圧力損失が低い
- セリアスラリー、コロイダルシリカの先端スラリーに対し、ポリプロピレン製フィルターよりもLPCをダウンさせる

図3、図4にコロイダルシリカスラリーとセリアスラリーでの、ポリプロピレン製デプスフィルター(最小ろ過精度)とナイロン製メンブレンフィルターによるLPC測定の比較結果を示します。コロイダルシリカの場合は、ナイロン製メンブレンフィルターの方がポリプロピレン製フィルターと比較して、20%以上LPCが削減できた結果となりました。セリアスラリーの場合でも、50%以上LPCが下がる良い結果となりました。

現在、Cu研磨向けコロイダルシリカには ナイロン製メンブレン $0.2\mu\text{m}$ グレードを推奨し、STI向けセリアスラリーには $0.45\mu\text{m}$ のろ過精度を推奨しています。今後の技術革新に伴い、 $0.1\mu\text{m}$ グレードのナイロン製メンブレンフィルターや別材料のメンブレンフィルターの導入調査も検討しています。



カートリッジフィルター



カプセルフィルター

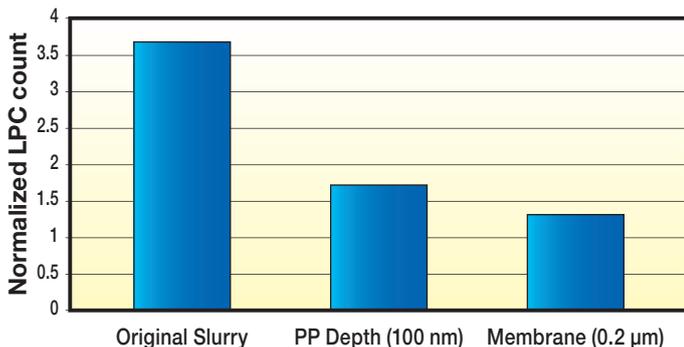


図3: コロイダルシリカスラリーろ過後のLPC測定

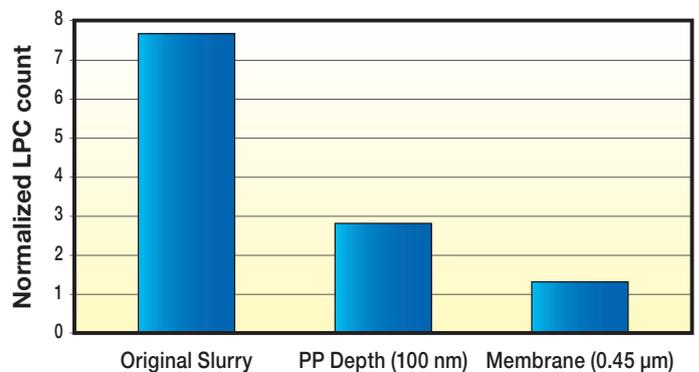


図4: セリアスラリーろ過後のLPC測定

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

最先端リソグラフィプロセス用5 nmフィルター

ウルチプリーツ・P-ナイロン

■ 欠陥レベルの低減

- 厚みのある膜構造 → コンタクトタイム増加とソフトゲル除去率向上
- 金ナノ粒子によるフィルターろ過精度設定 → 微細ナノレベル・コンタミ除去

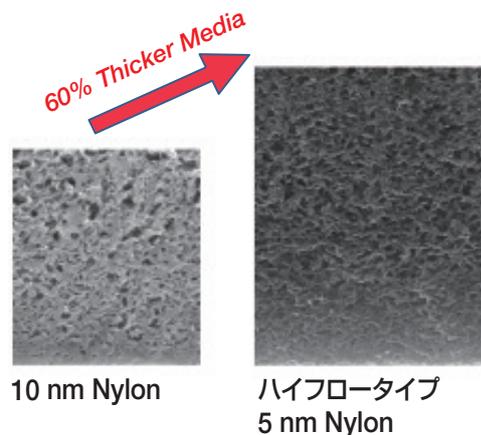
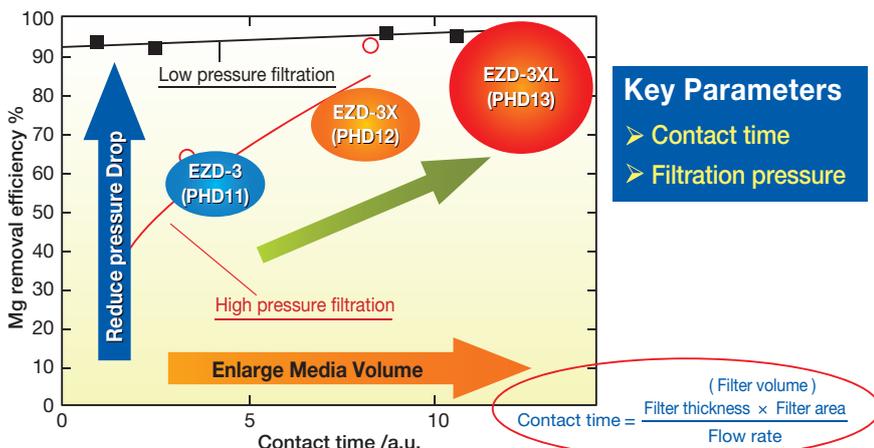
■ フィルター寿命の延長

- ハイフロータイプ膜 → 初期圧力損失の低減

■ フィルター立ち上げ時間短縮と廃棄薬液の低減

- Xpress(特殊洗浄)処理 → フィルター初期清浄度を改善

ナイロン膜の吸着性能の向上



Mg removal efficiency against contact time at different filtration pressures with Mg²⁺-spiked ArF resist polymer solution:

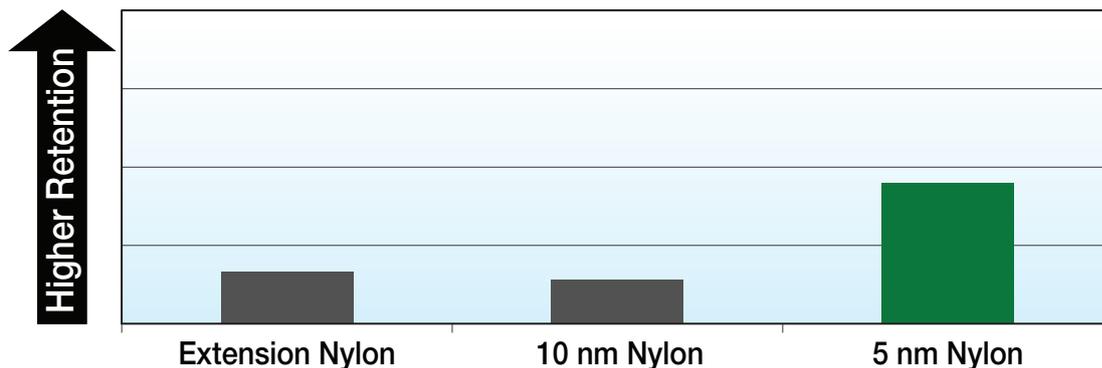
■ Filtration pressure <50kPa; ○ Filtration pressure 200kPa.

Reference :

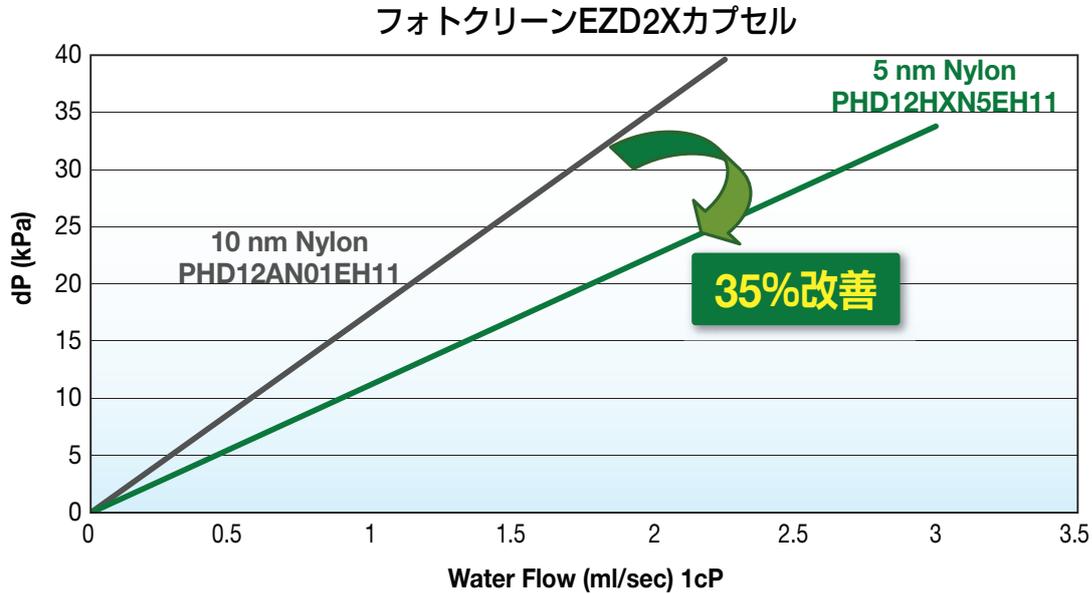
"Filtration condition study for enhanced microbridge reduction" at SPIE Advanced Lithography Asia 2009.

ろ過精度の改善

5 nm Gold Nano-Particle (GNP)

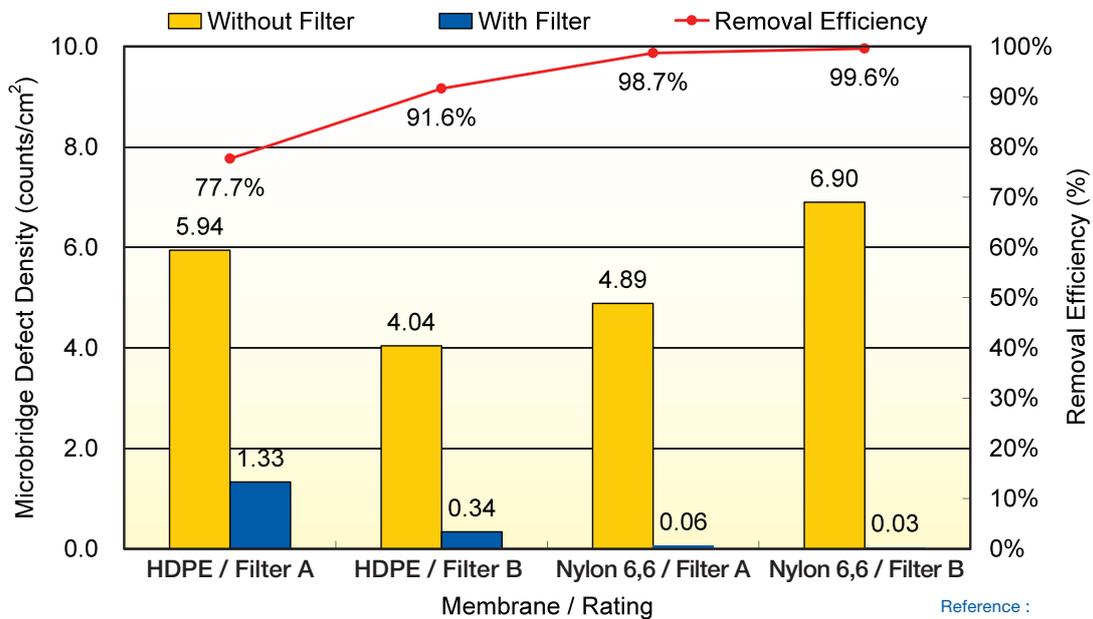


初期圧力損失の低減



ウェハー上の欠陥低減

ブリッジ欠陥の低減



Reference :
"Defect Reduction by using Point-of-use
Filtration in a New Coater/Developer"
at SPIE Advanced Lithography 2009.

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



自己組織化リソグラフィ用レジスト中のろ過によるメタル及びゲル除去メカニズムの検討

日本ポール株式会社 応用技術研究所
梅田 徹

（本稿は、2015 Photo-polymer Conferenceにおける著者らの既報告（J. Photopolym. Sci. Technol., 28, 653(2015)、原題Mechanism investigation of filtration on metal and gel removal from DSAL resist）をもとに、再編成したものである。）

1. はじめに

自己組織化リソグラフィ（DSAL）における、ブロックコポリマー（BCP）レイヤーにおいて、ゲル状欠陥の低減が一つの課題である^[1]。従来の化学増幅型レジスト（CAR）においては、粗大分子量のポリマー分子と、難溶解性官能基の偏りによる難溶解性ポリマー成分の凝集がmicrobridgeのようなゲル状欠陥の要因と考えられている。DSALにおいては、ポリマーの分子量自体がCARに比べ大きいことから、溶解度の低い粗大分子量子ポリマー分子がゲル状欠陥の要因となることが懸念される。

ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートブロックコポリマー（PS-b-PMMA）溶液のろ過に関して、通液性^[2]とゲル除去性能^[3]を評価した結果、通液性としては現行世代のリソグラフィ欠陥低減用の微細さをもつフィルターを通液しても、ポリマー成分の減少及び分子量分布の変化はなく、ポリマー溶液に悪影響がないことが確認された。また、ゲル除去性能としては、ろ過精度として表される物理的な孔の細かさのみでなく、適切なる材の材質を選定することに顕著な効果あることがわかった。

また、BCPの特徴として、合成時に金属触媒が使用されるが、レジストとして使用するためには、金属を除去する必要がある。この点に関し、イオン交換フィルターや精密ろ過膜を使用し、ろ過試験を行った結果、イオン交換のみでなく、精密ろ過膜においても除去されることがわかった^[3]。今回、我々はこの現象に着目し、接液時間依存性により、吸着の有無を検討した。また、さらにメタルを低減させるため、異種ろ過膜の組み合わせろ過を行った。さらにBCP溶液中の金属の存在形態の解明についても検討した。

2. 実験

1. 試験液

ラメラ型自己組織化においてハーフピッチ20nmに相当する^[4]Mw=35000-b-37000のPS-b-PMMA BCPを1.5%の濃度

で電子工業用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）に溶解させ、ろ過精度0.2μmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜でプレろ過をした。このBCP溶液をろ過試験液（原液）とした。

2. 試験フィルター

試験フィルターは、Nylon 6,6膜/ろ過精度10nm、高密度ポリエチレン膜（HDPE）/ろ過精度2nm及びイオン交換フィルター（全てポール製）を47mm径のディスクに打ち抜き使用した。

3. トラックエッチメンブレン

it4ip製親水性ポリイミドトラックエッチメンブレン（孔径=30nm、厚み=12μm、孔密度6×10⁹/cm²）をゲル状異物の量を評価するために使用した。事前に、PGMEAを通液し、流量特性の近いものを選定し、使用した。

4. 接液時間依存性の検討

試験液と試験フィルター膜との接液時間は式(1)により算出した。

$$\text{Contact time} = \frac{\text{Filter area} \times \text{Thickness}}{\text{Flow rate}} \quad (1)$$

吸着効率は、試験液とろ過膜との接液時間に依存する。様々な種類の膜を使用し、ろ過によるメタル除去メカニズムを理解するため、接液時間に対するメタル除去効率を評価した。図1に示す定圧ろ過試験スタンドを用い、試験液をそれぞれのろ過膜に通液した。接液時間と直接関係する流量は、1次圧及びフィルター2次側のニードルバルブを使って、調整した。

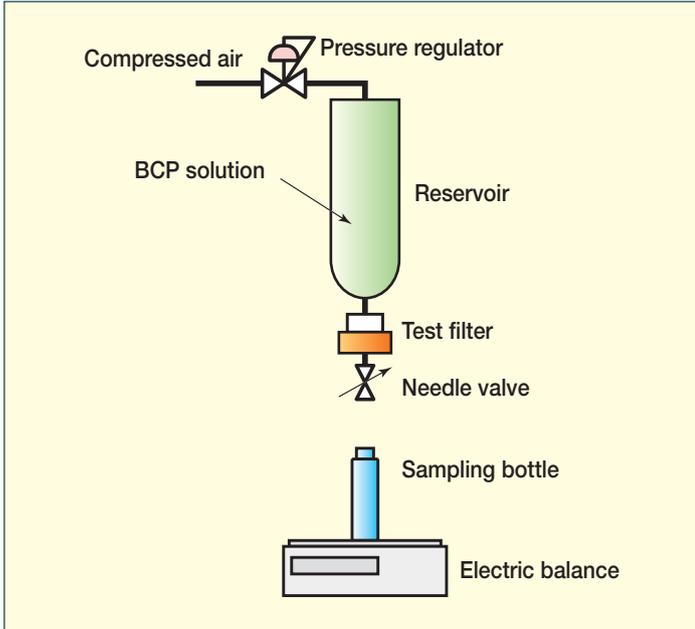


図1：加圧ろ過試験装置

各試験フィルターに対する接液時間を表1に示す。

表1：接液時間依存性試験の条件

試験フィルター	Contact time (sec.)
HDPE 2 nm	2.7
	1.6
	0.93
	0.58
Nylon 6,6 10 nm	26
	14
	7.3
	3.5
Ion exchange filter	25
	10
	4.4

5. 多段ろ過

接液時間依存性試験に加え、多段ろ過試験も行った。図2に試験に用いたろ過ステップを示す。図1のろ過試験スタンドをそれぞれのろ過ステップに使用した。各ろ過ステップにおいて少量のろ液をICP-MS分析 (Agilent 7700s) に使用し、残りのろ液を次のろ過ステップに使用した。

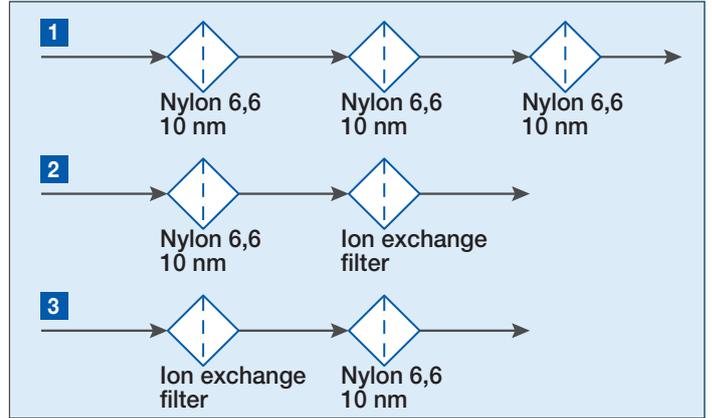


図2：多段ろ過試験条件

6. イオン交換フィルターによるゲル除去

既報^[3]において、メタル吸着能が期待されていなかった無極性のHDPE 2nm膜でのろ過を行い、一定のメタル除去性能が見られた。この結果に基づくと、メタルの一部はゲル状あるいはパーティクル状になっていて、HDPE 2nm膜のふるい性能により除去されることが推定される。

このことを別の面から検証するために、メタル吸着能のあるイオン交換フィルターによるゲル除去性能を評価した。図1に示すろ過試験装置を使用し、BCP溶液の原液とイオン交換フィルターろ液をトラックエッチメンブレンに180kPaの1次圧で通液した。この方法を用いると、トラックエッチメンブレンの流量の低下により試験液中のゲルあるいはパーティクルの量を示すことができる。その後、トラックエッチメンブレンを目詰ませたゲルあるいはパーティクルを走査型電子顕微鏡 (SEM、日立S-4700) を用いて観察した。SEM用試料作製の際、トラックエッチメンブレン乾燥時に溶液中のBCP自体が析出しないよう、BCP溶液通液後にPGMEA 20mLでフラッシングした。

3. 結果と考察

1. BCP溶液中のメタル濃度

図3に1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液中のメタル濃度を示す。AlとLiの濃度が顕著に高い。これらのメタルはポリマーの合成に由来すると推定される^[5]。

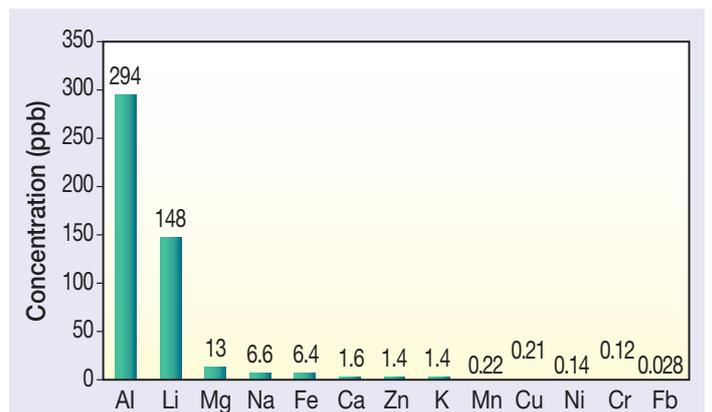


図3：1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液中のメタル濃度



2. 接液時間依存性

BCP中のメタルとしては、AlとLiの量が支配的だったので、これらの金属に着目した。図4のa、b、cは各種フィルターによるAlとLiの除去率の接液時間依存性である。図4aに示したHDPE製2nm膜の結果において、AlとLiは一定の割合で除去されたが、接液時間依存性は見られなかった。このことは、この膜において、メタル除去は吸着によるものではないことを示している。

図4bに示すように、Nylon 6,6製10nm膜は3種の膜の中で最もAlとLiを低減することができた。10nmや2nmといったろ過精度は、ふるい除去性能を示す金ナノ粒子チャレンジ試験における粒子捕捉性能に基づいており、Nylon6,6製10nm膜のふるい除去性能はHDPE製2nm膜よりも低い。Nylon6,6製10nm膜でAlとLiの除去率が高かったことはふるい以外のメカニズムが働いたことを示していると考えられ、ふるい以外の除去メカニズムとしては、吸着が働いたと考えられる。また、わずかに見られる接液時間依存性も吸着が寄与していることを示唆していると言える。

図4cはイオン交換フィルターの結果であり、メタル除去率に明らかな接液時間依存性が見られる。吸着速度式をフィッティングさせたところ、Al、Li共に非常に高い決定係数 ($R^2 > 0.99999$) が得られ、このことは、メタルが吸着により除去されたことを示している。

また、反応次数がほぼ1であったが、これはメタルが、吸着剤(イオン交換基) > 吸着質(メタル)となる擬1次反応であることを示していると言える。

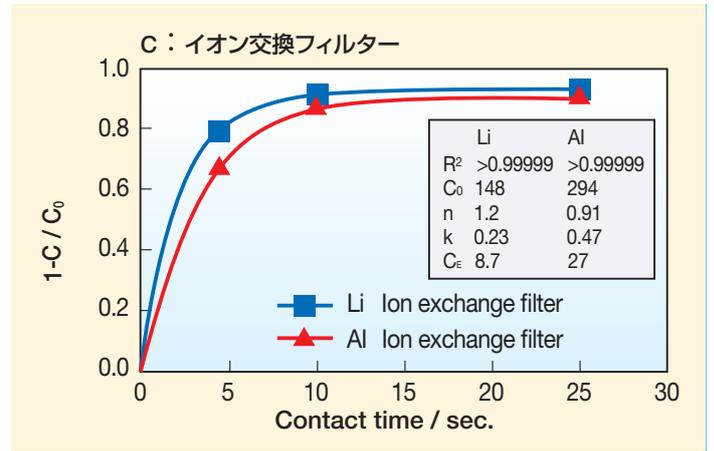


図4：各ろ過膜によるAl及びLi除去率の接液時間依存性

1.5% PS-b-PMMA/PGMEA。C=ろ液のメタル濃度(ppb), C_0 =原液のメタル濃度(ppb), $1-C/C_0$ =除去率, イオン交換フィルターにおいて、実線は吸着速度式をフィッティングさせた結果である($-dC/dt=k(C-C_E)^n$)
ここで、t=接液時間, k=吸着速度係数, C_E =平衡濃度, n=反応次数

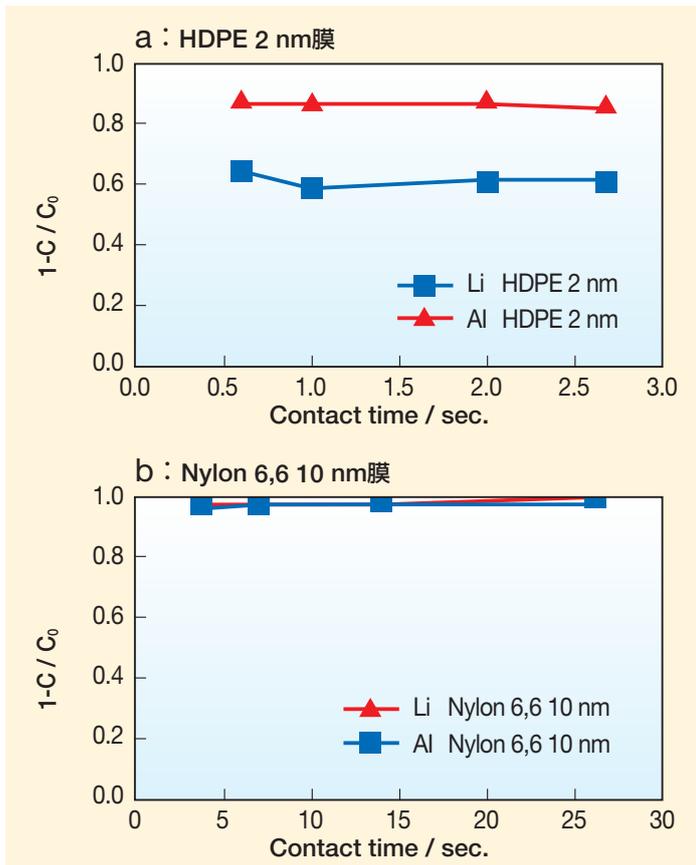
3. 多段ろ過

図4における1段ろ過試験では、どの膜においても接液時間に対する除去率の頭打ちが見られた。最も除去率の高かったNylon6,6製10nm膜において、最も接液時間の長い点(=26 sec.)のAl及びLiの除去率はともに0.98(=98%)であり、2次側では一桁ppbのメタルが検出されていた。さらにこれらのメタルを低減する手段として、多段ろ過を検討した。

図5aはNylon6,6製10nm膜による繰り返しろ過の結果である。1段目のろ過において、98%以上の除去率が得られたが、2段目と3段目のろ過では、除去率は顕著ではなかった。この結果は、図4bにおける接液時間の延長と、図5aに示す多段ろ過は、Nylon6,6製10nm膜によるBCP溶液のメタル除去において本質的に同じであることを示している。

図5bは、Nylon6,6製10nm膜の後にイオン交換フィルター(IEX)に通液させた結果である。この2段ろ過の効果は顕著であり、Al、Liともに1ppb未満に低減された。図5cは、図5bで行った2段ろ過における膜の順序を逆にしたものである。この方法においても、メタル濃度は顕著に低減された。これら2段ろ過における膜の順序は、結果に影響しないと言える。このような2段ろ過における膜の順序を決める上では、吸着容量が鍵となると考えられる、というのは、今回のような例では、1段目のフィルターには、2段目のフィルターの100倍程度のメタルの量が捕捉されるためである。この点については今後の検討課題である。

1段ろ過では、接液時間に対する除去率の頭打ちが見られたが、性能の異なる膜を組み合わせた多段ろ過では、さらなるメタル低減が確認された。この結果より、単独の膜では除去できないメタルの形態がPS-b-PMMA BCP溶液に存在すると考えられる。また、Nylon6,6製10nm膜で除去できず、その後段のイオン交換フィルターで除去できたメタルがあったことは、イオン性のメタルが存在することを示していると言える。



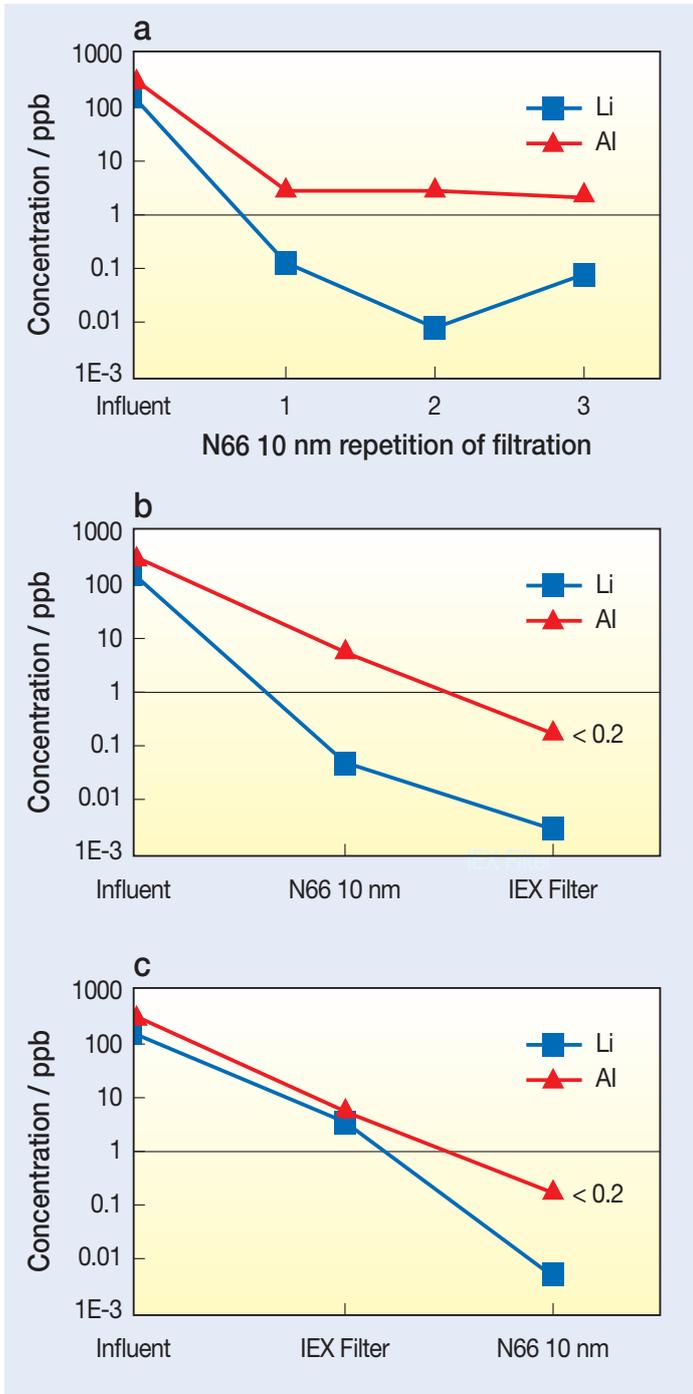


図5：1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液に対する多段ろ過試験結果

N66膜の接液時間は全て7.3sec. イオン交換フィルターは全て25sec. b及びcにおいて、最終的なAl濃度は共に<0.2ppbであったが、便宜上0.2ppbに示した。

多段ろ過におけるメタル13元素の結果を表2に示す。Nylon6,6製10nm膜とイオン交換フィルターの組み合わせにおいて、どちらが前段でもLiの除去率は99.99%以上であり、Alの除去率は、99.9%以上であった。AlとLi以外のメタルも、多段ろ過によりよく低減された。

表2：多段ろ過後による1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液中のメタル低減結果

単位：ppb, QL：定量下限

	QL	Influent	N66 3 times	N66-IEX	IEX-N66
Li	0.001	148	0.085	0.003	0.005
Na	0.007	6.6	0.53	0.015	0.030
Mg	0.008	13	0.085	0.094	0.074
Al	0.2	294	2.3	< QL	< QL
K	0.03	1.4	0.34	0.18	0.09
Ca	0.08	1.6	0.20	0.09	< QL
Cr	0.04	0.12	< QL	< QL	< QL
Mn	0.01	0.22	0.04	0.16	0.13
Fe	0.1	6.4	0.4	*	< QL
Ni	0.01	0.14	0.14	0.37	0.31
Cu	0.03	0.21	< QL	< QL	< QL
Zn	0.1	1.4	0.4	0.27	< QL
Pb	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04

*: 実験エラー

4. イオン交換フィルターによるゲル除去

図6に試験液の清浄度を評価するために実施した、トラックエッチメンブレンろ過における目詰まりを示す。イオン交換フィルターろ液に対する、トラックエッチメンブレンの流速の低下は原液に対するものと比較して有意に小さいと言える。これは、ゲルあるいはパーティクルがイオン交換フィルターにより除去されたことを示している。

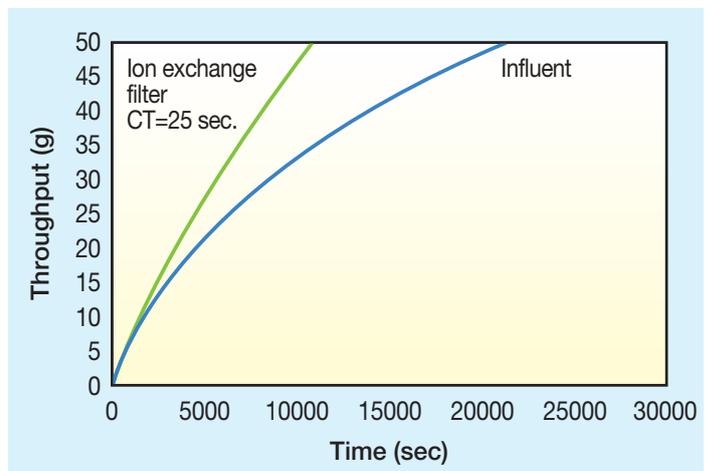


図6：イオン交換フィルターの原液及びろ液に対するトラックエッチメンブレンろ過におけるろ過時間に対するろ過量

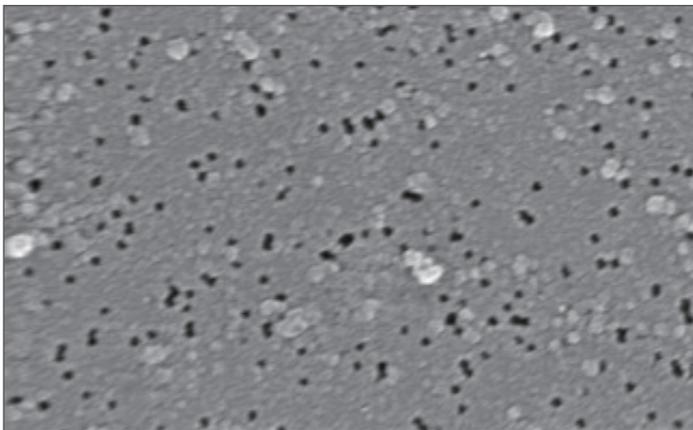
1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液。流速の低下が試験液の清浄度を示す。



イオン交換フィルターのふるい性能は、PS-b-PMMA/PGMEA溶液のプレろ過に用いた0.2 μ m PTFE膜よりも低い。それゆえ、イオン交換フィルターにチャレンジした原液中のゲルやパーティクルは、イオン交換フィルターによるふるい除去は期待できない。これにより、イオン交換フィルターによるゲルやパーティクルの除去はイオン交換反応を含む吸着によるものと考えられる。また、イオン交換フィルターは金属に対する強い親和性を持つことから、金属がゲルやパーティクル状となっていたことが推察される。

図7は、イオン交換フィルターろ過試験の原液及びろ液を通液したトラックエッチメンブレンのSEM画像である。原液を通液したトラックエッチメンブレン上に、粗大なゲルあるいはパーティクルが見られる。これらの画像からもイオン交換フィルターはイオンのみでなく、ある程度の大きさを持つ粒子状の異物を除去したと言える。

a



b

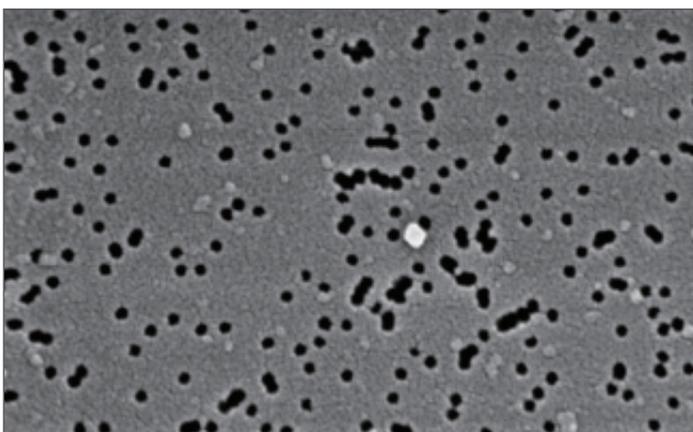


図7：BCP溶液を通液したトラックエッチメンブレンのSEM画像

a：原液、b：イオン交換フィルターろ液
それぞれ50gをトラックエッチメンブレンに通液
1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液、トラックエッチメンブレンの孔径は30nm

4. 結論

PS-b-PMMA/PGMEA溶液を用いたフィルターの接液時間依存性試験結果より、金属除去メカニズムが次のように推定された。

HDPE製2nm：ふるい除去

Nylon6,6製10nm：ふるい及び吸着除去

イオン交換フィルター：吸着除去

多段ろ過試験の結果から、Nylon6,6製10nm膜とイオン交換フィルターは、それぞれの膜単体では除去できない形態の金属を相互補完的に除去していることが示された。また、このような多段ろ過により、Liは99.99%以上、Alは99.9%以上といった除去率が達成された。

BCP溶液中の金属の形態として、パーティクルあるいはゲル状のものが存在することが、以前の実験において、ふるい性能が高いHDPE製2nmフィルターで金属が除去された結果より推定されていたが、今回、吸着性能が高いイオン交換フィルターによるゲル除去結果が得られたことにより確認された。

今回、合成由来と考えられる金属の低減プロセスを確立したことは、DSALを用いた半導体製造の実現に寄与するものと考えられる。

参考文献

- [1] Rincon Delgadillo, P., Harukawa, R., Suri, M., Durant, S., Cross, A., Nagaswami, V., Van Den Heuvel, D., Gronheid, R., Nealey, P., "Defect source analysis of directed self-assembly process (DSA of DSA)," Proc. SPIE 8680, 86800L (2013)
- [2] Umeda, T. and Tsuzuki, S., "Filterability of Block Copolymer Solutions used for Directed Self Assembly Lithography," Journal of photopolymer science and technology 26(2), 153-157, 2013
- [3] Umeda, T. and Tsuzuki, S., "Defect precursor and metal reduction from DSAL resist using filtration and ion exchange," Journal of photopolymer science and technology 27(4), 441-444, 2014
- [4] Semenov, A. N., Sov. Phys. JETP 61, 733 (1985).
- [5] Varshney, S., Hautekeer, J., Fayt, R., Jerome, R., Teyssie, P., Macromolecules, 1990, 23 (10), pp 2618-2622

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



**Better Lives.
Better Planet.SM**



日本ポール株式会社

- マイクロエレクトロニクス事業部 ☎03(6901)5700
- エナジー事業部 ☎03(6901)5780
- メカトロニクス事業部 ☎03(6901)5780
- エアロスペース事業部 ☎03(6901)5860
- バイオフィーマ事業部 ☎03(6386)0995
- ラボラトリー事業部 ☎03(6386)0993
- 食品事業部 ☎03(6901)5760
- メディカル事業部 ☎03(6386)0991

ポールニュース

October 2015 Vol.122

[編集発行]

日本ポール株式会社

マーケティング・コミュニケーショングループ

〒163-1325 東京都新宿区西新宿6-5-1

☎03(6367)1691

Editor-in-Chief : A.Miki

Graphic Designer : H.Shimogawa

Contributing Authors : R.Kobayashi

A.Ninokata

S.Yamamoto

T.Yamashita

T.Murakami

T.Umeda