



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。

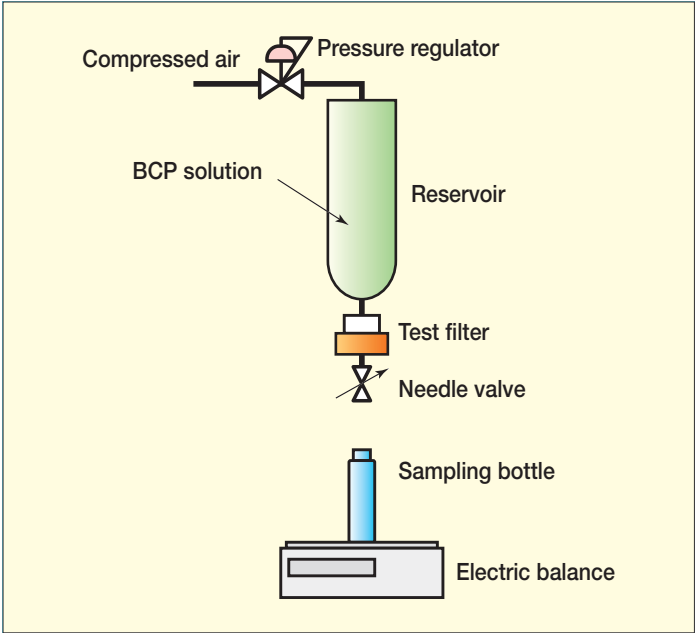


図1：加圧ろ過試験装置

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。

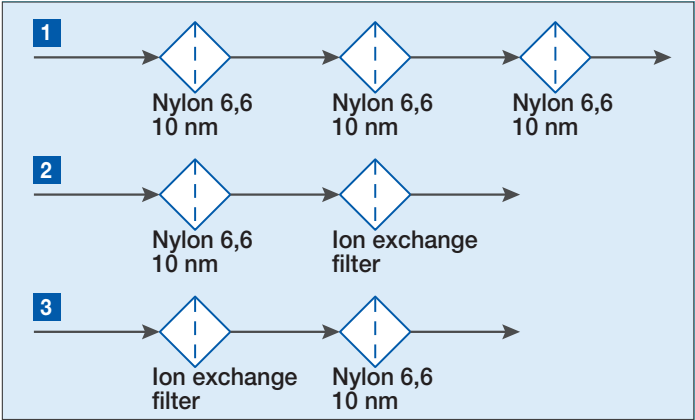


図2：多段ろ過試験条件

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ら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]。

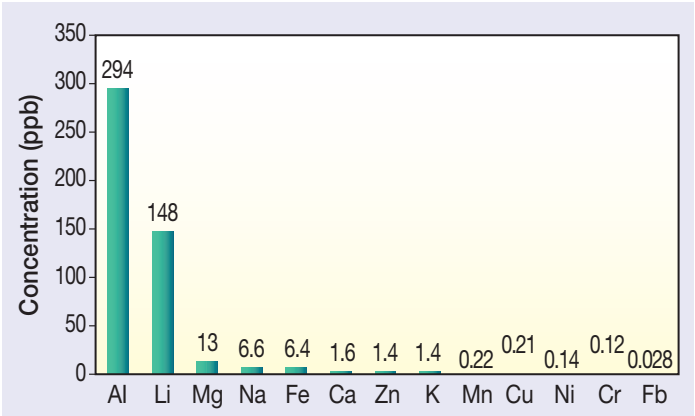


図3：1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液中のメタル濃度



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。

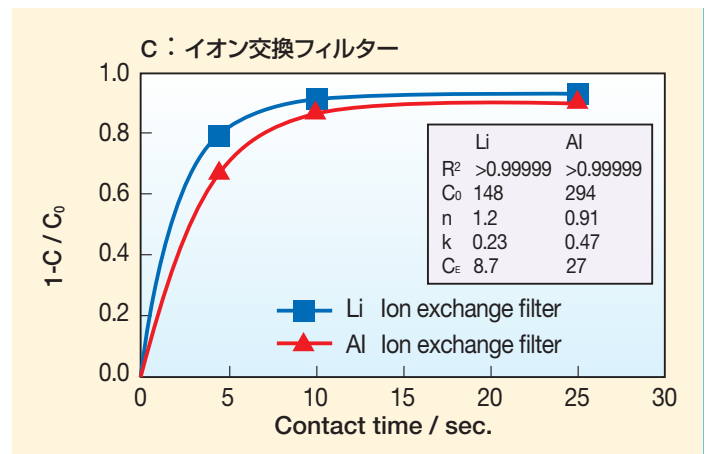
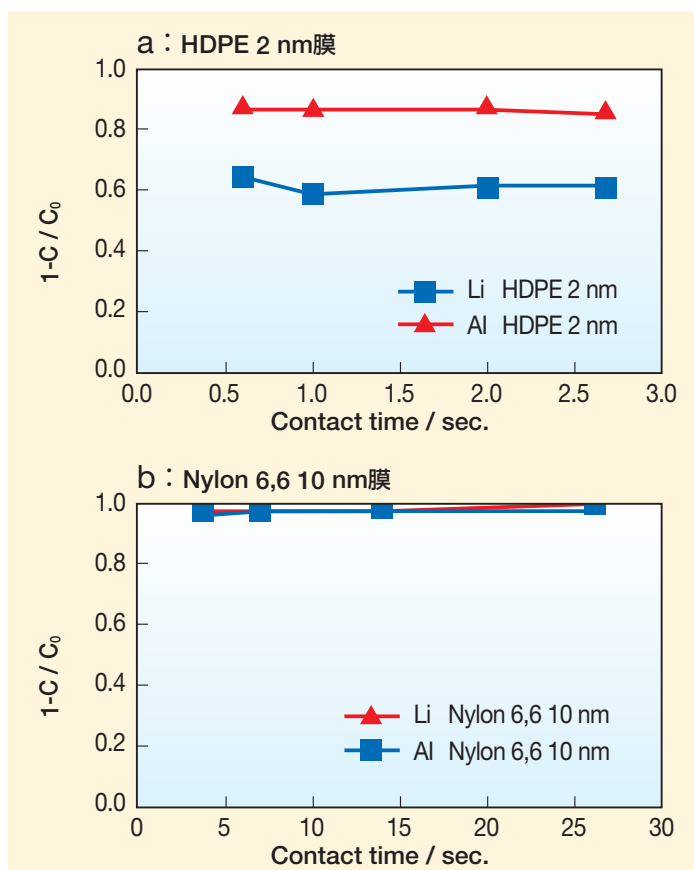


図4：各ろ過膜によるAl及びLi除去率の接液時間依存性

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していることを示していると言える。

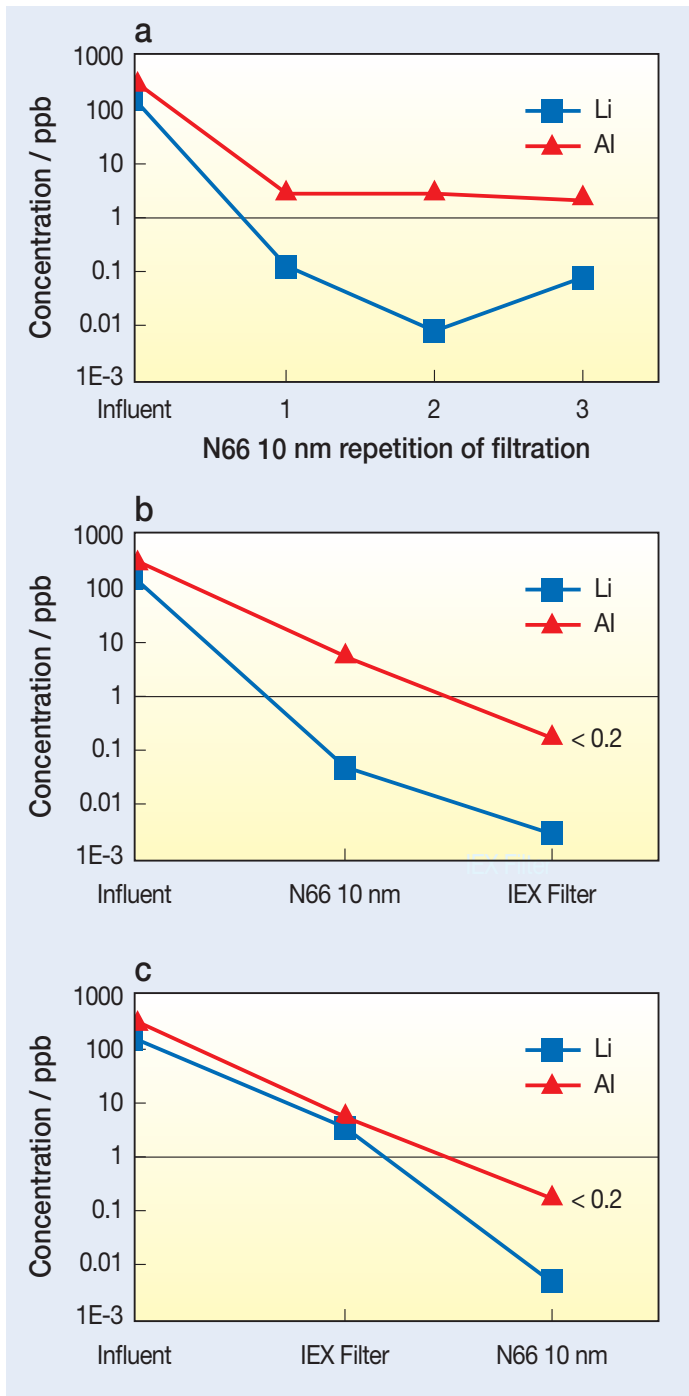


図5：1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液に対する多段ろ過試験結果

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。

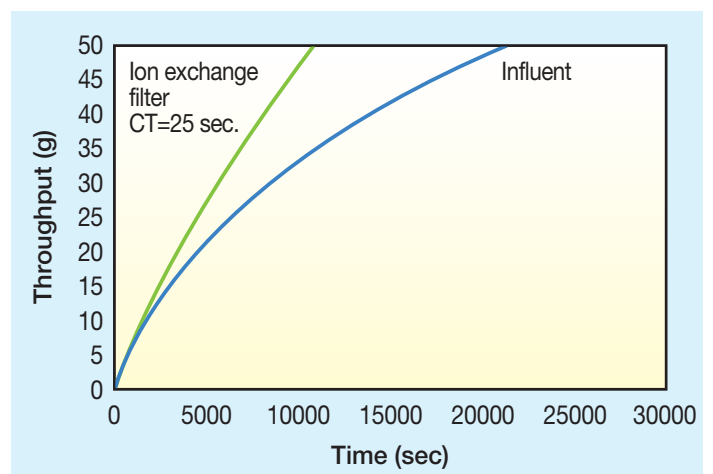


図6：イオン交換フィルターの原液及びろ液に対するトラックエッチメンブレンろ過におけるろ過時間に対するろ過量

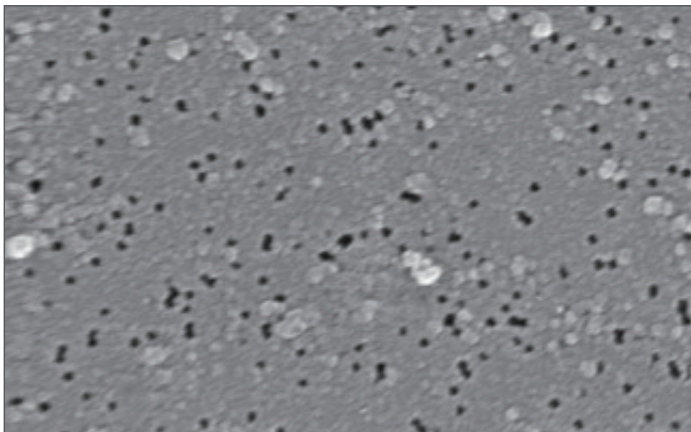
1.5% PS-b-PMMA/PGMEA溶液。流速の低下が試験液の清浄度を示す。



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

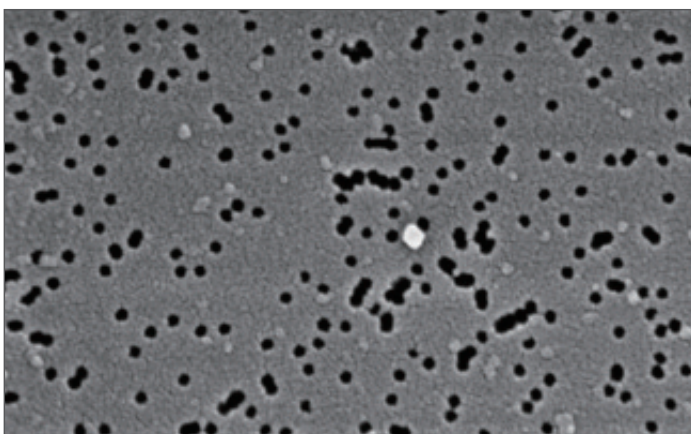


図7：BCP溶液を通液したトラックエッチメンブレンのSEM画像

a：原液、b：イオン交換フィルターろ過液
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