

リソグラフィ用薬液の ポイントオブユース及び 材料製造におけるメタル除去

日本ポール株式会社 応用技術研究所
梅田 徹

(本稿は、Umeda, T., et al. "Metal reduction at point of use filtration," Proc. SPIE 9779, 97791R (2016)., Umeda, T., et al. "Metal reduction at bulk chemical filtration," Proc. SPIE 10146, 1014629 (2017).を元に再編成したものである)

1. はじめに

半導体製造において1Xnmパターン世代に進むにあたり、リソグラフィ用薬液に対するメタル削減への要求が厳しくなっている。これはメタルが半導体デバイスの性能低下や、欠陥を引き起こすためである^[1,2]。多くのリソグラフィ向け薬液は十分にメタル濃度が低減され供給されているが^[3]、薬液は供給システムからシリコンウェハの流路中にある金属性の部材により汚染される可能性がある。

イオン交換フィルターは半導体プロセス薬液のメタル除去に一般的に用いられている。このようなフィルターは強酸性イオン交換基を使用しており、除去率、交換容量共に優れている。しかしながら、イオン交換基は化学増幅型レジスト (CAR) 中のクエンチャーやオニウム塩 (イオン性光酸発生剤) のようなイオン性添加剤も吸着する傾向がある。このため、イオン交換フィルターはトラックにおけるシリコンウェハのスピンコート直前のろ過であるポイントオブユース (POU) には適さないと言える。

本検討では、まずPOU向けのろ過条件において、イオン交換フィルターではなく、ナイロン6,6及び高密度ポリエチレン (HDPE) 膜フィルターによるメタル除去効果について試験溶媒の極性を振って検討した。

さらに、ナイロン6,6膜によるメタル除去のメカニズムについても検討した。親水性相互作用クロマトグラフィ (HILIC) では本検討と同じように、有機溶媒中の吸着を利用している。既存のHILICにおける理論では、親水性物質の吸着は疎水性溶媒と一部吸着材に固定された水層との間における水層への分配により起こり、直接吸着材へ捕捉されているわけではないとされている^[5]。アルパートはこれを、濃度を振った水と有機溶媒の混合液中における極性物質に対するHILICによる吸着特性として検討し、有機溶媒の濃度が高い場合に荷電型 (カチオン交換) 吸着材及び非荷電型の親水性吸着材とも正または負に荷電したアミノ酸の吸着効率が高くなるといった結果により立証している^[6]。本検討では、同様の実験をナイロン6,6及びイオン交換膜を吸着材、メタルを吸着質として実施し、同様のメカニズムが適用できるか検討した。

一方、材料製造におけるろ過においては一般的にPOUよりも単位面積当たりの流速は早い。これはメタルの除去効率に悪影響がある可能性がある。このため、メタル除去性能の流速依存性を検討した。また、より現実に近いデータとして、未ろ過、ろ過後の有機溶媒を塗布した300mmφシリコンウェハ上のメタル量の測定も実施した。

2. 実験

2.1. リソグラフィ用溶媒中のメタル除去

初めに、分析用メタル標準液 (SPEX XSTC-622B) を各メタルが1ppbとなるように試験液に添加し、チャレンジ液とした。図1に示すろ過試験スタンドを使用し、1次圧調整による定流量ろ過を、POUにおける典型的な流量である $0.5\text{mL} \cdot \text{sec}^{-1}$ ($0.02\text{mL} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-2}$) で行った。その後、ICP-MS (Agilent 7700s) を使用して、チャレンジ液とろ液のメタル濃度を定量した。試験フィルターはろ過精度5nmのナイロン6,6膜及びろ過精度2nmのHDPE膜を使用したポール "フォトクリンEZD-3X" フィルターとした。試験液はプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) と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) の70:30の混合溶媒及びシクロヘキサノンを使用した。

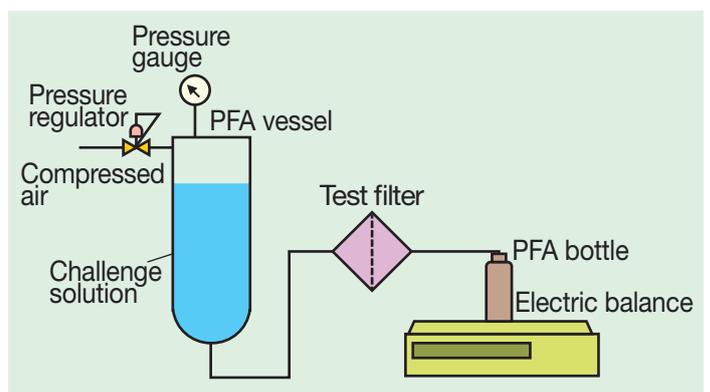


図1：メタルチャレンジ試験スタンド



2.2. メカニズム検討

メカニズム検討においても上記と同様のろ過方法を用いた。図1に示したろ過試験スタンドを使用し、ろ過精度5nmのナイロン6,6膜及び強酸性カチオン交換膜フィルターについて溶媒の疎水性に対するメタル除去効率の依存性を検討した。溶媒の疎水性は溶媒と水の混合液及び複数種の有機溶媒を使用することで変化させた。具体的にはPGMEの濃度を0, 25, 50, 75, 100%と振ったPGME/水の混合液、70:30のPGMEとPGMEAの混合液、100%シクロヘキサノン及び100%酢酸n-ブチルを使用した。単位面積当たりのろ過流速は0.03-0.04 mL・min・cm²とした。

2.3. リソグラフィ用溶媒中のメタル除去流速依存性

ナイロン6,6膜フィルターについて2.2と同様の実験を流速を変化させて実施した。流速はPOU（低流量側）と材料製造（高流量側）の両方の条件を含むよう0.04から0.74 mL・min・cm²と変化させた。

2.4. 未ろ過及びろ過後のメタル添加溶媒を塗布したシリコンウェハ上のメタル量

ろ過、ウェハ処理及びTRXF分析は東京応化工業（TOK）殿により行われた。事前試験として、TOK製の電子工業用溶媒をそのままウェハに塗布し、ウェハ上のメタルを測定したところ、検出されたメタルはなかった。このため、故意にメタルイオンを有機溶媒に添加することとした。分析用メタル標準液（SPEX XSTC-622B）を試験液に添加し、チャレンジ液とした。図2に示す試験スタンドを使用し、ある試験流速となるよう事前に調整した圧力でろ過を行った。その後、図3に示すように未ろ過液及びろ過液を300mmφのシリコンウェハに塗布し、乾燥させた。

シリコンウェハ上のFeの量を全反射蛍光X線分析（TRXF, TREX632Ⅲ）により測定した。

試験液は70:30のPGMEとPGMEAの混合液及びシクロヘキサノンを使用した。チャレンジ液のメタル濃度は10ppbとした。ろ過精度5nmのナイロン膜及びろ過精度2nmのHDPE膜を使用したポール・フォトクリーンDDFフィルターとした。単位膜面積当たりの試験流量は0.1, 0.3及び0.5 mL・min⁻¹・cm²とした。TRXF測定ではウェハ上の10mmφのスポットを49箇所測定した。

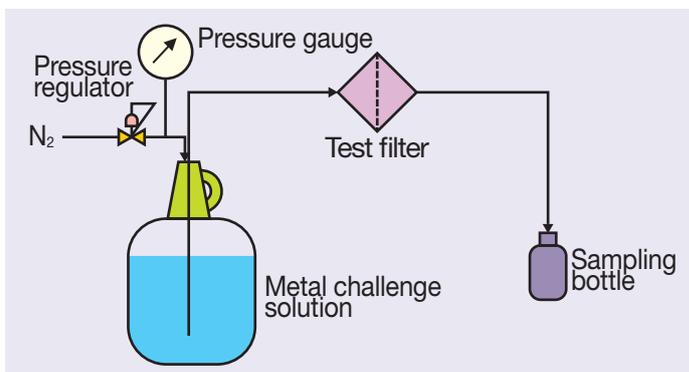


図2：メタルチャレンジ試験スタンド

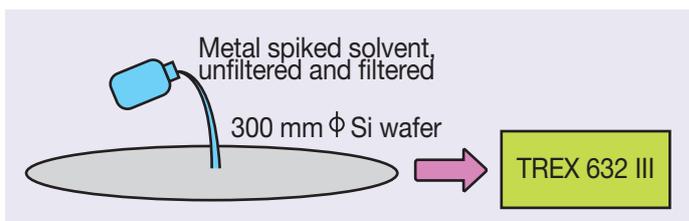


図3：TRXF（TREX 632Ⅲ）によるシリコンウェハ上のメタル測定

3. 結果及び考察

3.1. リソグラフィ用溶媒中のメタル除去

PGMEとPGMEAの70:30混合液における結果を図4に、シクロヘキサノンにおける結果を図5に示す。どちらの溶媒においてもナイロン6,6膜によるろ過はろ過精度は粗いにも関わらずHDPE膜よりも効果的にメタルが除去されることがわかった。

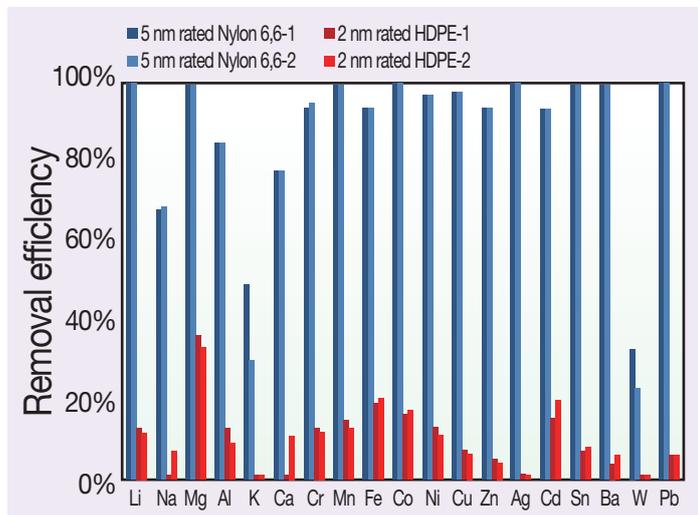


図4：ろ過によるPGME:PGMEAの70:30混合液中のメタル除去率

-1, -2はそれぞれろ過量100-200, 200-300 mL。結果が0%であった場合はデータがないことと区別するため1%として示した。

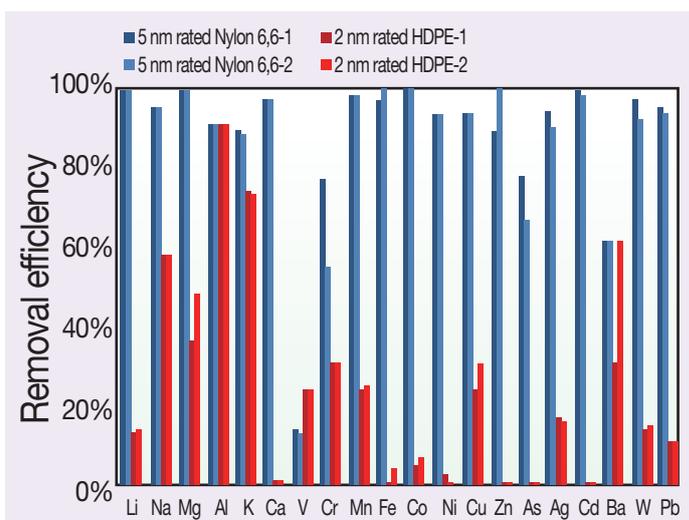


図5：ろ過によるシクロヘキサノン中のメタル除去率

-1, -2はそれぞれろ過量100-200, 200-300 mL。結果が0%であった場合はデータがないことと区別するため1%として示した。



3.2. ナイロン6,6膜及びイオン交換フィルターによる メタル除去のメカニズム

図6に溶媒の疎水性 (LogP) に対するメタル除去率を示す。ナイロン6,6膜フィルターでは (図6右)、カチオン (Na^+ , Mg^{2+} 及び Al^{3+}) 及びアニオン (WO_4^{2-}) は有機溶媒のない状態 (LogP=-1.38) では捕捉されなかった。荷電によらずイオンの捕捉は溶液の疎水性が増加すると顕著に増加した。これは、図7に示すようにカチオン、アニオンがともにナイロン6,6膜の極性基 (CONH結合及び末端基の $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) のまわりに生成した薄い水の層に分配したことを示している。

これはイオン交換膜フィルター (図6左) でも同様であるが、こちらの場合さらにイオン交換の効果追加されている。有機溶媒がない状態でもカチオンはよく捕捉されている。有機溶媒が少ない状態ではアニオンは捕捉されていないという結果は、アニオンとイオン交換基の電気的反発があることを示している。この電気的反発はイオン交換膜がナイロン膜よりもすべてのLogPにおいてアニオンの除去率が低いことによっても示されている。

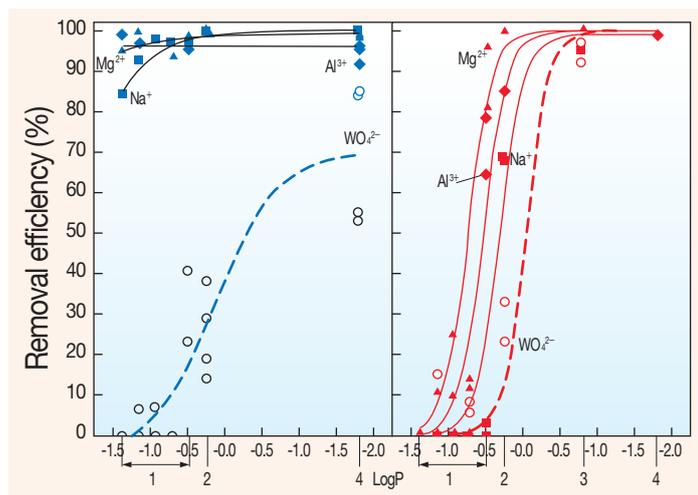


図6：溶媒のオクタノール-水分配係数 (LogP) に対するメタル除去率

横軸1: PGME-DI water混合液; PGME 0, 25, 50, 75及び100%, 2: PGME:PGMEAの70:30混合液, 3: シクロヘキサノン, 4: 酢酸n-ブチル。混合液のLogPは各構成液の質量分率より算出した。金属イオンの形態は添加した金属標準液の材料の状態から推定した。左: カチオン交換フィルター, 右: ろ過精度5nmナイロン膜フィルター。

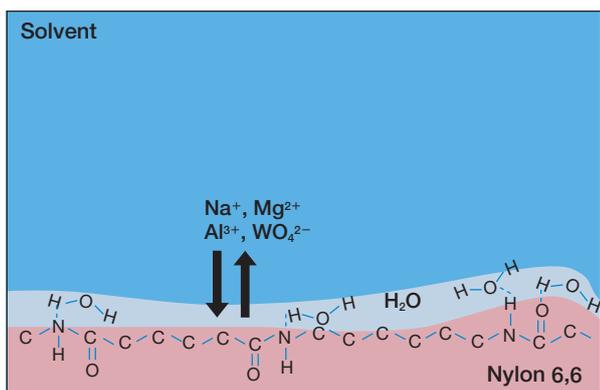


図7：親水性吸着材 (ここではナイロン6,6膜) によるメタルイオン吸着の機構。HILICにおけるメカニズム[5]を元に作成

この結果は、本質的にアルパートの結果を再現していて、HILICにおいて提唱されているメカニズムがナイロン6,6膜及びイオン交換膜による有機溶媒中のメタル除去にも適用できることを示していると考えられる。

3.3. リソグラフィ用溶媒中のメタル除去流速依存性

3.3.1 PGMEとPGMEAの70:30混合液

図8に示すようにメタルの種類によっては流量をPOUの領域から材料製造の領域に増加させるのに伴い除去率が低下した。具体的にはLi, Co, Fe, Cr及びNiの材料製造ろ過条件時の除去率がPOUろ過条件と比較し低下した。Mg, Ca及びMnは流速によらず高い除去率のままだった。Na及びKはほとんど除去されなかった。

結果より、単位膜面積当たりの流速はPGMEとPGMEAの70:30混合液中において、ある種のメタル不純物除去を左右する要因であると言える。除去効率を上げるために現行の条件よりも流速を低下させることや、フィルター数、長さの増加、厚膜のフィルターを用いるといったことが推奨される。

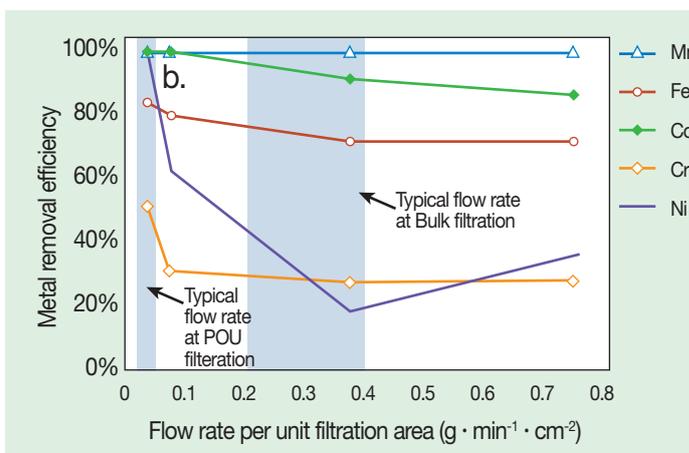
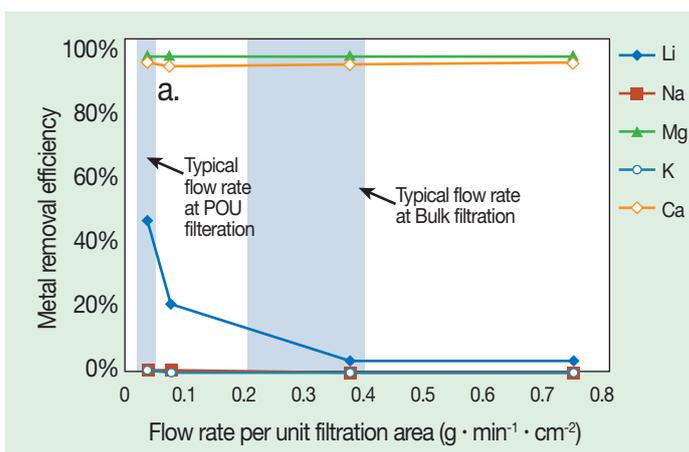


図8：ろ過精度5nmのナイロン6,6膜フィルターによるPGMEとPGMEAの70:30混合液中のメタル除去効果、単位面積当たり流速依存性

a.: Li, Na, Mg, K及びCa, b: Mn, Fe, Co, Cr及びNi。試験はそれぞれ2回行い平均をプロットした。



3.3.2 シクロヘキサノン

図9に示すようにPGME:PGMEA混合液と同様に、シクロヘキサノン中でもメタルの種類による流量依存性が見られた。具体的にはCa及びNaの材料製造ろ過条件時の除去率がPOUろ過条件と比較し低下した。Li, Mg, Mn, Co及びCrは流速によらず高い除去率のままだった。Kの除去率は40%程度で流速依存性は見られなかった。

全体的にシクロヘキサノン中におけるメタルの除去率はPGMEとPGMEAの70:30混合液中と比較して高かった。この傾向は、3.2で示した親水性吸着材によるメタル除去のモデルに当てはまると言える。

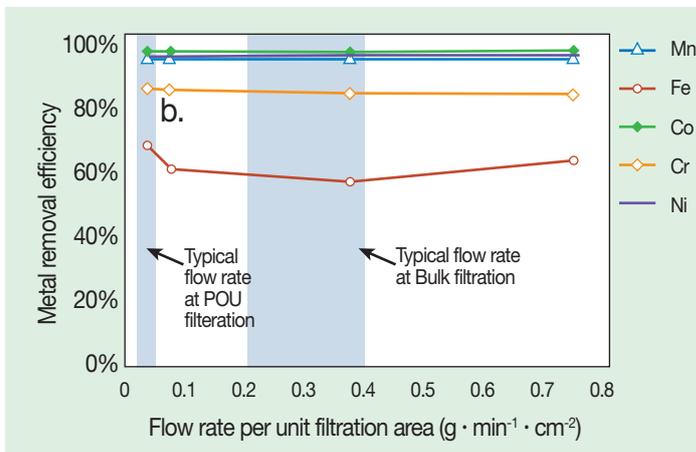
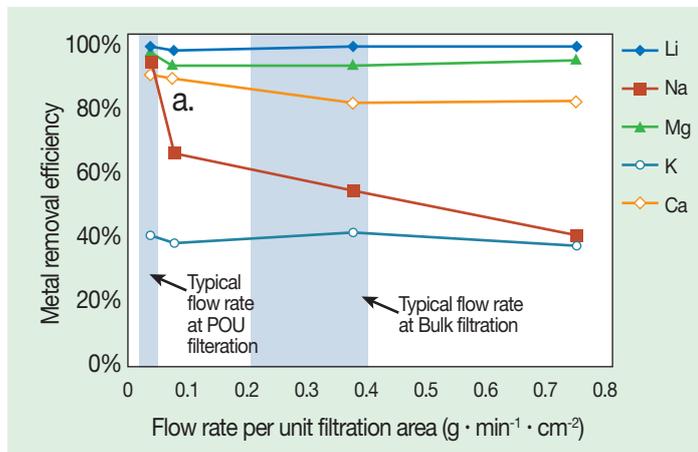


図9：ろ過精度5nmのナイロン6,6膜フィルターによるシクロヘキサノン中のメタル除去効果、単位面積当たり流速依存性

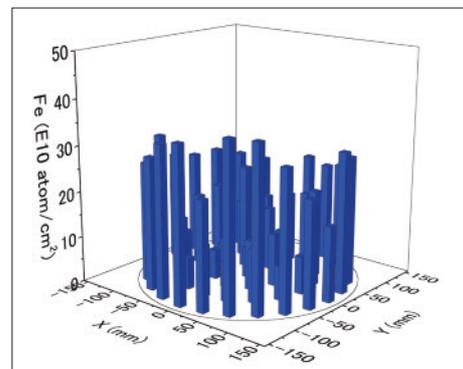
a.: Li, Na, Mg, K及びCa, b: Mn, Fe, Co, Cr及びNi. 試験はそれぞれ2回行い平均をプロットした。

3.4. 未ろ過及びろ過後のメタル添加溶媒を塗布したシリコンウェハ上のメタル量

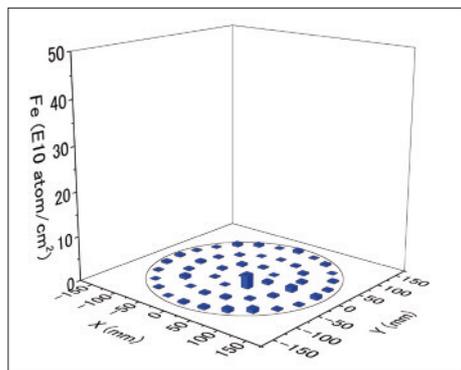
3.4.1 PGMEとPGMEAの70:30混合液

フィルターによる有機溶媒中のメタル除去効果をシリコンウェハ上で評価した。図10に示すように未ろ過のFe添加PGMEとPGMEAの70:30混合液をウェハに塗布した場合のウェハ上の単位面積当たりFe量は約 $30 \times 10^6 \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。ろ過精度5nmのナイロン6,6膜フィルターろ過後液の場合は $< 1 \times 10^6 \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ へと低下した。ろ過精度2nmのHDPE膜の場合はシリコンウェハ上のFeは低下しなかった。

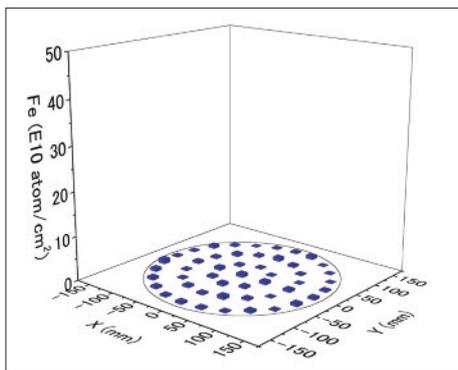
図10に示したICP-MSによる評価において、Feは流速依存性がほとんどなかったが、ウェハ上の結果においても同様であった。



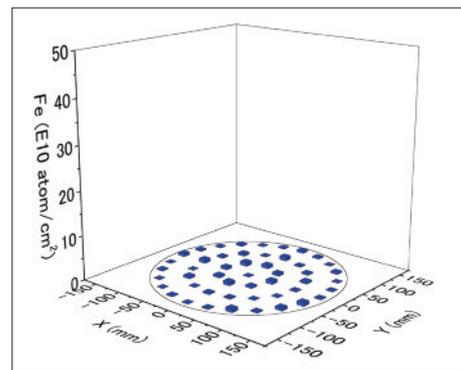
Unfiltered, 10ppb metal spiked solvent



Filtered, N66, 0.1 mL·min⁻¹·cm²

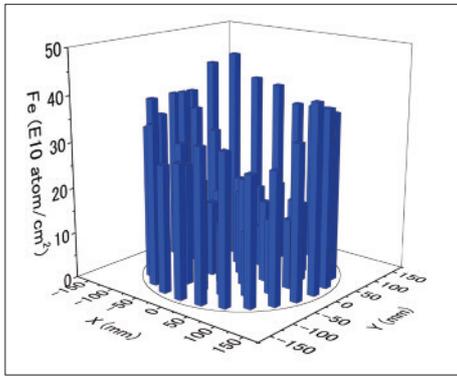


Filtered, N66, 0.3 mL·min⁻¹·cm²

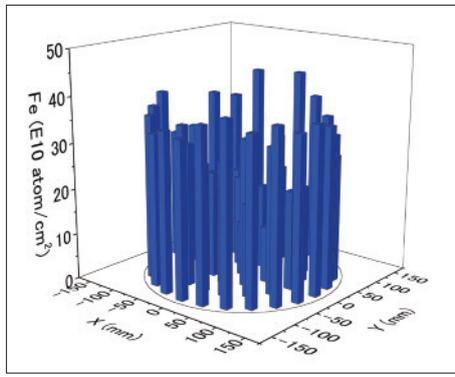


Filtered, N66, 0.5 mL·min⁻¹·cm²

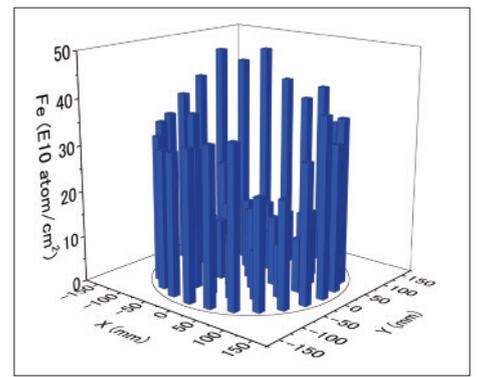
図10：ろ過及び未ろ過のPGMEとPGMEAの70:30混合液を塗布したシリコンウェハ上のFe量、ろ過流速依存性



Filtered, HDPE, 0.1mL·min.⁻¹·cm²



Filtered, HDPE, 0.3mL·min.⁻¹·cm²



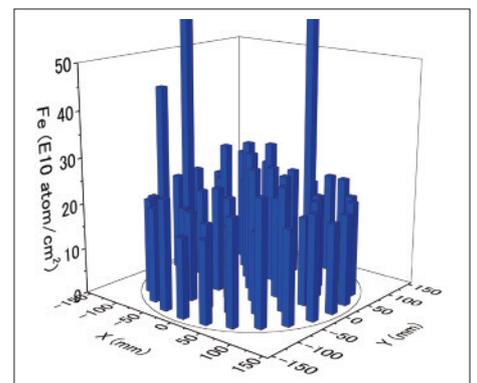
Filtered, HDPE, 0.5mL·min.⁻¹·cm²

図10：ろ過及び未ろ過のPGMEとPGMEAの70:30混合液を塗布したシリコンウェハ上のFe量、ろ過流速依存性

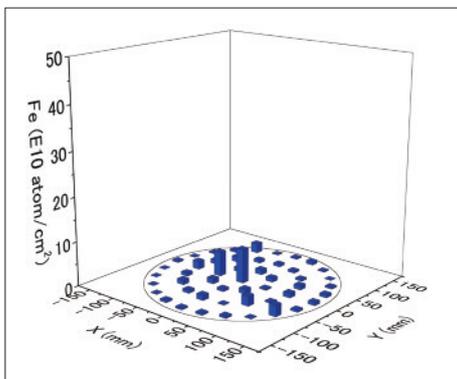
3.4.2 シクロヘキサノン

図11に示すように、未ろ過のFe添加シクロヘキサノンにウェハに塗布した場合のウェハ上の単位面積当たりFe量は約 $30 \times 10^6 \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。ろ過精度5nmのナイロン6,6膜ろ過後液の場合は $< 1 \times 10^6 \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ へと低下した。ろ過精度2nmのHDPE膜の場合はシリコンウェハ上のFeは低下しなかった。

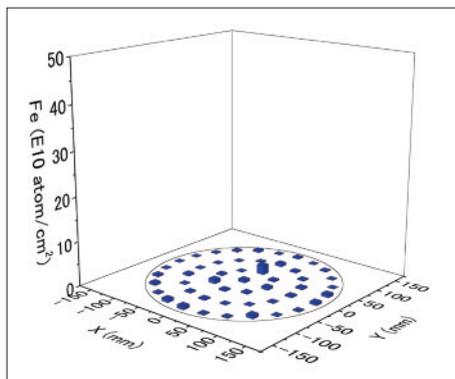
PGMEとPGMEAの70:30混合液の場合と同様に、ICP-MSの結果においてシクロヘキサノン中でもFeの除去率の流速依存性はほとんどなく、シリコンウェハ上の評価においても同様であった。



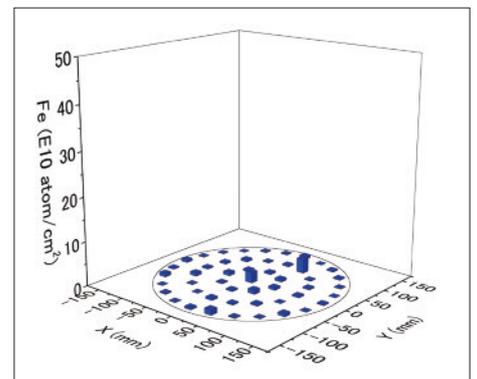
Unfiltered, 10ppb metal spiked solvent



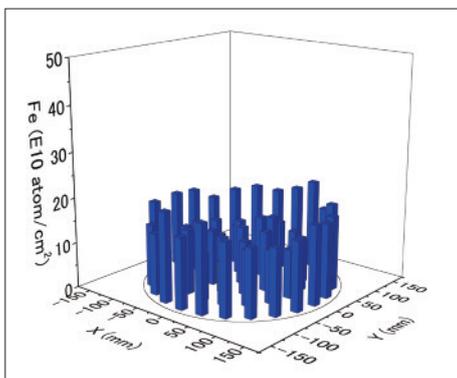
Filtered, N66, 0.1mL·min.⁻¹·cm²



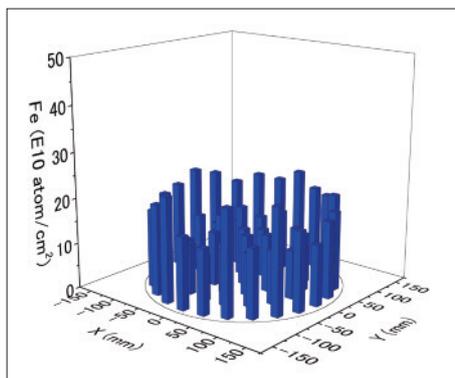
Filtered, N66, 0.3mL·min.⁻¹·cm²



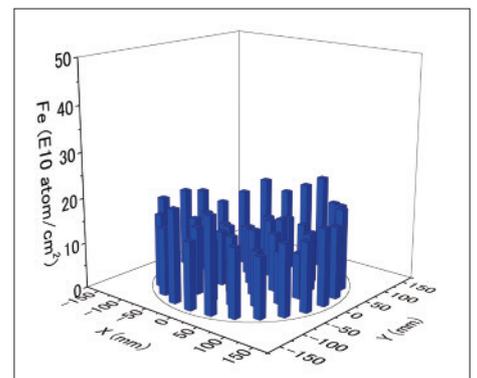
Filtered, N66, 0.5mL·min.⁻¹·cm²



Filtered, HDPE, 0.1mL·min.⁻¹·cm²



Filtered, HDPE, 0.5mL·min.⁻¹·cm²



Filtered, HDPE, 0.3mL·min.⁻¹·cm²

図11：過及び未ろ過のシクロヘキサノンに塗布したシリコンウェハ上のFe量、ろ過流速依存性



4. 結論

PGMEとPGMEAの70:30混合液及びシクロヘキサノンにおいて、ナイロン6,6膜によるろ過はHDPE膜と比較してろ過精度によらず、顕著なメタル低減効果があることがわかった。

メタル除去のメカニズムとしては、HILICと同様にメタルが吸着材表面に生成した水層へ分配するモデルが当てはまることが、メタル除去率の溶媒疎水性依存性結果より示された。

また、単位面積当たりの流速はナイロン6,6膜フィルターを使用した有機溶媒中のメタル除去における重要な要因であること及び、材料製造時のろ過において除去率の向上の可能性が示された。流速依存性はより親水性の溶媒において顕著であった。

さらに、実際の300mmφシリコンウェハ上のTRXF評価において、ナイロン6,6膜ろ過によるメタル低減効果が示された。

以上の結果より、ナイロン6,6膜によるろ過が1Xnm世代のパターン製造に向けたリソグラフィプロセス用溶媒のメタル除去に推奨できると言える。

謝辞

未ろ過及びろ過後のメタル添加溶媒を塗布したシリコンウェハ上のメタル量測定試験を実施いただき、また助言をいただきました、東京応化工業株式会社、中田明彦様、齋藤弘樹様に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Kimura, Y., Hattori, N. and Mashiko, Y., "Influence of Very-small-quantity Metal Contamination(Ca,Mg,Zn) on Device Yield," Proc. ISSM 2002, pp.57-60 (2002).
- [2] Hagiwara, T., et al, "Study on Cone-defects during the Pattern Fabrication Process with Silicon Nitride," Journal of photopolymer science and technology 28(1), pp.17-24 (2015).
Johokiko (Ed), Optimum selection and effectiveness improvement of filtration process, Johokiko, pp.456-464 (2010).
- [3] Capitanio, D., Mizuno, Y., and Leeca, J., "Metal Ion Removal from Photoresist Solvents," Proc. SPIE 3678 (1999).
- [4] Buszewski, B. and Noga, S., "Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC)-a powerful separation technique," Anal. Bioanal. Chem., 402, 231-247 (2012).
- [5] Alpert, J., A., "Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds," J. Chromatogr. , 499, 177-196 (1990).

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