

次世代 フォトリソグラフィケミカル用フィルタ (PCM メンブレン)

日本マイクロリス株式会社
技術部
橋本幸雄 永淵琢也

はじめに

90 nm 世代のデバイスの量産化を迎え、半導体製造のフォトリソグラフィプロセス用薬液、ArF レジスト、反射防止剤 (BARC、TARC) などに使用される高分子化合物の構造およびその組成物は近年ますますの進化を遂げている。たとえば ArF エキシマレーザーに使用されるレジストの高分子材料は、様々な固体物性を発現する目的で詳細な分子設計の施された高分子共重合体が用いられている。特に(メタ)アクリル酸エステルのランダム共重合体を主成分とする ArF レジストポリマーは、数種のエステル側鎖を有する単量体ユニットがランダム分散し、分子量分布も $M_w/M_n = \sim 1.7$ 程度のほぼ単分散な共重合体が、実際のレジスト組成物として用いられている。しかし、実際の製造現場ではフォトレジスト等の薬液に含まれる微量な合成不純物(特に溶剤に対する溶解性の低い高分子成分)が、デバイス製造時に発生するレジストパターン欠陥の数に大きく影響することが明らかになっている。この微量不純物は、これまでのデバイス製造で問題視されていた微小な粒子状不純物とは異なり、多孔質膜による篩い分け的な過で除去することが困難なゲル状不純物であるといわれている。マイクロリスではこれまでにフォトリソグラフィケミカルの精製、パターン欠陥の低減に有効な高機能フィルタを開発してきた。特に、次世代フォトリソグラフィケミカルの精製用メンブレンフィルタとして「PCM フィルタ」を開発した。本稿では、PCM フィルタの構造的な特徴とデバイス製造への効果について述べる。

フォトレジスト中におけるゲル状不純物の発生

デバイス素子のさらなる高集積化が求められる次世代リソグラフィ技術に重要な化学増幅型レジスト、特に ArF エキシマレーザー(波長 193 nm)を用いる ArF レジストではレジスト被膜の放射線透過性を得る目的で、ポリ(メタ)アクリレート系の樹脂が用いられている。通常のアクリレート系の樹脂は微細加工性能には優れているものの、いくつかのリソグラフィ材料として十分とは言えない物性がある。たとえば、ドライエッチング耐性が低いこと、アルカリ現像液との親和性が低いこと、無機基盤に対する密着性が十分でないことなどが挙げられる。そのため、(メタ)アクリレート系の樹脂の側鎖に様々な構造のエステル基を導入する方策がとられている。たとえば、アダマンタン骨格、ノルボナン骨格などからなる脂環族環、水酸基を有する脂環族環、ラク

トン構造を有するエステル基などが(メタ)アクリレート系の樹脂の側鎖に導入されている。このエステル基は、酸により加水分解可能なエステル基である。これらの単量体ユニットは、任意の割合で均一かつランダムに分散し、分子量分布も $M_w/M_n = \sim 1.7$ 程度にそろったほぼ単分散な共重合体の形で製造され、ArF レジストとして各種添加物と配合、調整されている。

最先端レジストメーカーのレジストポリマーを分子設計どおりの多元ランダム共重合体として製造する技術の進歩にはめざましいものがある。しかし、このような 90 nm 世代のデバイス製造プロセス向けのフォトリソグラフィ用レジストに要求される清浄度は現状では不十分であることがある。最近のフォトリソグラフィプロセスの POU (Point of Use) で使用されるフィルタは 0.02 ~ 0.05 μm の孔径が主流であるが、このメンブレンを通過するゲル状異物がレジストパターン欠陥の原因になると言われている。

ゲル状異物の発生原因は、レジストポリマー組成物に含まれる微量の溶剤に対する溶解性の低い高分子成分であると推定されている。溶解性が低い成分が発生する原因として、反応速度の異なる重合性単量体の製造過程で共重合反応により確率的に発生するブロック状の高分子フラクションの生成や極度に分子量の異なるフラクションの生成、あるいは単量体不純物に極微量含まれる架橋性の不純物による架橋高分子成分の生成などが推定される。¹⁾ ArF レジスト溶剤として最も多く用いられる PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) および PGMEA 混合溶剤は、ポリ(メタ)アクリレート系の樹脂を溶解する溶剤としては良溶媒ではなく、むしろシタ溶媒に近い(図1)。すなわち溶液を分子レベルでの分散状態から考察すると、PGMEA 分子がポリマー鎖の近傍に位置する場合とポリマー鎖同士で隣接する場合はどちらも同じレベルのエネルギー状態にあると言える。この場合、ポリマー鎖は溶剤分子に

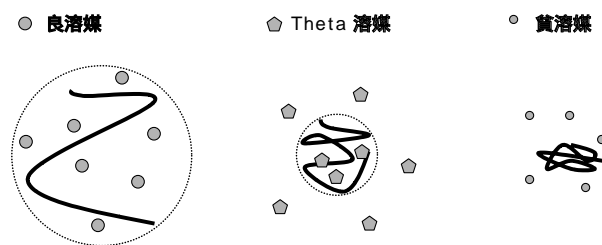


図1 溶剤の種類による高分子の溶解状態の違い

近傍を取り囲まれポリマー鎖が伸びた状態で溶解しているのではなく、むしろ折りたたまれた構造で少量の溶剤分子を引き込み、比較的小さい分子半径で溶剤中に溶解分散する。このような環境で溶解しているレジストポリマーは、上述のような溶解性の低い高分子成分が混入している場合、高分子鎖同士の接近が溶剤分子と隣接するよりもはるかに熱力学エネルギー的に有利となり、高分子成分同士のゲル化、およびゲルの会合、成長が発現する。このような高分子材料の相変換挙動は低分子材料の場合とは異なり、非常に長時間を要するプロセスであり、レジストポリマーを調製後、経時的にゲル状の不純物レベルが上昇する現象がそれに相当する。このように発生したゲル状不純物がウェーハ上でデバイスパターン欠陥の直接の原因になると知られている。

高機能メンブレン < PCM >

マイクロリスでは、上述のゲル状不純物の発生機構、溶解特性を考慮し、高機能メンブレン「PCM(Photo Chemical Modify)」を開発した。PCMはマイクロリスが蓄積した「超微細多孔質構造の調整技術」、「表面改質技術」をベースに、次世代フォトリソグラフィケミカルからパターン欠陥の原因となる微細なゲル状不純物の吸着除去性能を持つメンブレンである。孔径 $0.02\ \mu\text{m}$ および $0.05\ \mu\text{m}$ のUPE(超高分子量ポリエチレン)メンブレンの細孔内部にまで表面改質を行う独自の技術により得られたPCMは、UPEの化学的、機械的安定性、超微細な多孔質構造はそのままに、不純物の吸着除去特性を付加されている。表面改質に使用している化合物には、極性の高い側鎖を持つ化学種を用い、多孔質膜表面全体を共有結合により酸化し、化学的に安定にさせた。この表面改質技術により、ポリエチレンの疎水性表面は極性の高い表面に変性し、レジスト溶液中に存在する溶解性の低い高分子成分を効率よく吸着保持する。以下にPCMメンブレンの詳細を述べる。

PCM メンブレンによるゲル状不純物吸着機構

精密ろ過によるフォトリソグラフィケミカル中に分散するゲル状不純物の吸着除去機構について考察する。サブミクロンの多孔質膜による精密ろ過過程で、レジスト溶液の流れは細孔内部でクリーピングフロー域の流動特性をとる(図2)。流体中に分散するゲル状微粒子は、多孔質膜の内部壁面と流体の流れから発生するせん断応力により、膜の壁面に押し付けられる方向に応力が働き、流体の流れとともに壁面に向かって移動する。²⁾ 溶解性の低い高分子成分の集合体は溶剤分子によって膨潤し、柔らかいゲル状不純物として分散する。そして流れの中で壁面に押し付けられ、変形して会合がバラバラになる。高分子溶液において、ゲル会合からバラバラになったゲル状不純物の再溶解、吸着挙動は、熱力学的優位性が決定する(図3)。すなわち、高分子鎖の重合体単位に直接隣接する分子として、溶剤分子あるいはPCMメンブレンの極性表面のどちらか熱力学エネルギーの有利な方向に篩い分けが起こる。時間的側面からみると長時間かけて起こる高分子溶液の相変化挙動が精

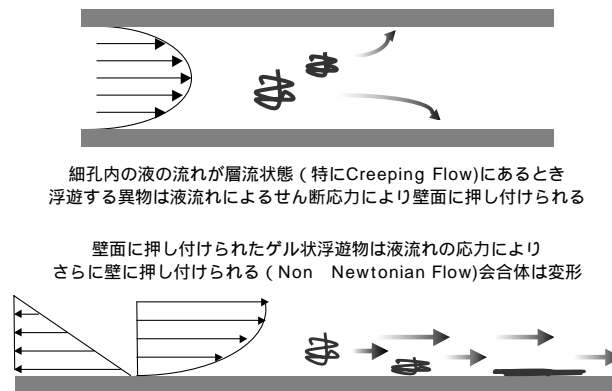


図2 多孔質構造内を流れる流体と浮遊ゲル状不純物の挙動

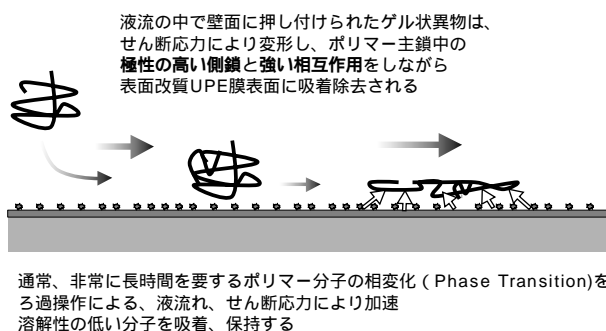


図3 PCMメンブレン表面でのゲル状不純物の吸着

密ろ過という短時間の過程で終了することを意味している。微視的には、不純物分離がメンブレンろ過のクリーピングフローで起こるせん断応力により加速され、静的な系では長時間を要する高分子溶液の相変化のプロセスを、瞬時に終了させ、さらにPCMメンブレンの極性表面がゲル状異物を捕捉、吸着、そして保持する。

PCM メンブレンの基本特性

・ PCMメンブレン除粒子性能

篩い分けによる微粒子状不純物の除去は、古典的な方法であるものの、メンブレンの孔径より大きく成長したゲル状不純物を薬液から取り除くには、最も有効な手段である。粒子状不純物の除去性能は精密ろ過用メンブレンの最も基本的な性能であり、これまでもマイクロリス製 $0.05\ \mu\text{m}$ UPEメンブレンに直径 $0.055\ \mu\text{m}$ ポリスチレンラテックスビーズ(PSL)を粒子状不純物モデルとしてチャレンジした場合の除去性能は、99.9999%以上であることを報告してきた。ところが次世代のデバイス線幅が $65\ \text{nm}$ の時代を迎え、問題視されるキラ欠陥発生の原因となる異物の除去性能を直接追跡するには、 $0.05\ \mu\text{m}$ の膜性能評価では不十分となった。今回、マイクロリスはSEMATECH試験法を改良した方法により、現在分析できる最高感度のパーティクルカウンター(OPC)を用いて、PCMメンブレンに $0.03\ \mu\text{m}$ のPSLをチャレンジし、ろ液中のPSLカウント数を計測することでPCMの除去性能を測定した。(図4,5)³⁾

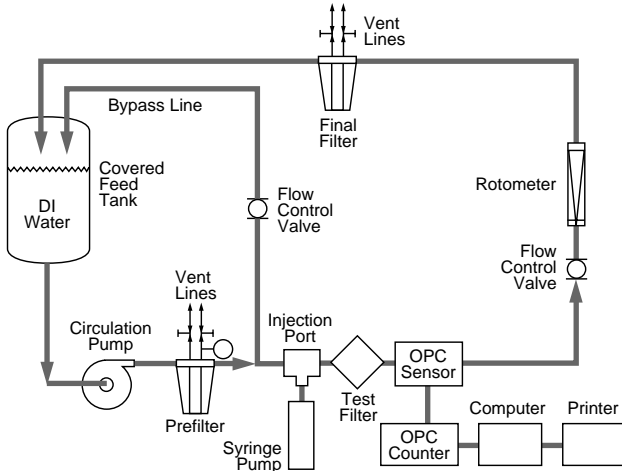


図4 PCMメンブレン微粒子除去性能評価ライン

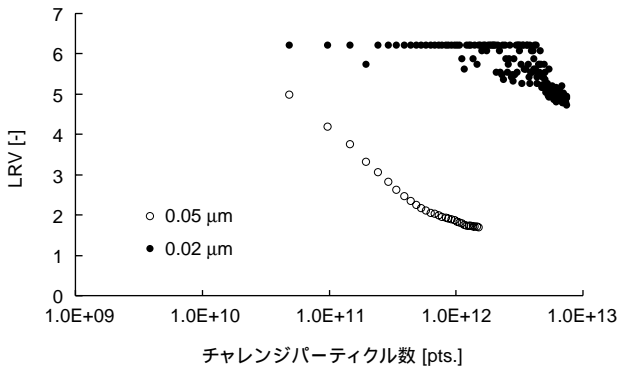


図5 PCMメンブレン微粒子除去性能

横軸がチャレンジ粒子数、縦軸が対数除去率 (Log Reduction Value) に対応する。この方法では、フィルタの篩い分け効果 (フィルタの孔径よりも大きい粒子は、流路を通り抜けることが出来ず、除去される効果) にも着目でき、孔径による除去効果が顕著に現れる。

孔径 0.05 μm の PCM メンブレンにおいて、初期段階では 99.999 % の 0.03 μm の PSL を除去できているが、さらにチャレンジを続けると徐々に LRV が低下していくことが観察される。0.05 μm の PCM メンブレンの除去率が 99 % を下回るレベルまで PSL をチャレンジしても、0.02 μm の PCM メンブレンでは、99.999 % 以上の高い除去率を有している。また、除去率が低下する傾向を比較すると、0.02 μm の PCM メンブレンは、0.05 μm の PCM メンブレンに比べ 10 倍以上の 0.03 μm PSL 保持容量を有していることが伺える。このことは、最先端の半導体製造ラインにおける欠陥の低減に加え、フィルタ寿命も長いことを意味する。

・マイクロバブルの低減

フォトリソグラフィケミカルのうち、特に TARC (Top Anti-Reflective Coating) は水性の界面活性剤を含む酸性薬液であるため、安定化したマイクロバブルに関連するパターン欠陥が発生することが知られている。マイクロバブルは界面活性剤が気液界面を覆うことで薬液中に安定に存続し、

その径が小さくなるに従って極めて遅い速度で液中を上昇するために、長時間放置することでマイクロバブルを排除する方法は、実プロセスでは非現実的である。さらに、疎水性表面を有する UPE メンブレンはマイクロバブル発生における核の役割を果たすことが知られている。PCM メンブレンは、表面改質により疎水性 UPE を表面エネルギーの高い親水性すると同時にマイクロバブル発生の核が形成しにくい表面特性を持たせた。図6に UPE および PCM メンブレンの気泡特性を比較した循環試験ラインを示す。試験は、ラインに TARC 実液を循環させ、カウント値が低く安定したことを確認した後、ある一定時間循環を停止させた。ポンプの運転を循環流量 1 mL/sec で再開し、フィルタ二次側のマイクロバブル数の経時変化を OPC (Optical Particle Counter) にて計測した (図7)。⁴⁾ PCM メンブレンは疎水性 UPE メンブレンに比べてカウント値の低減が早く、定常状態でも明らかに低いレベルのマイクロバブルカウント数を示し、PCM メンブレンの表面改質の効果が伺える。このことは、ウェーハ上での気泡を低減できるほか、フィルタ交換後の装置の立ち上げ時間を短縮でき、再運転時のダミーディスパンスを少なくできることから、歩留まりや装置稼働率、省薬液に貢献できると考えられる。

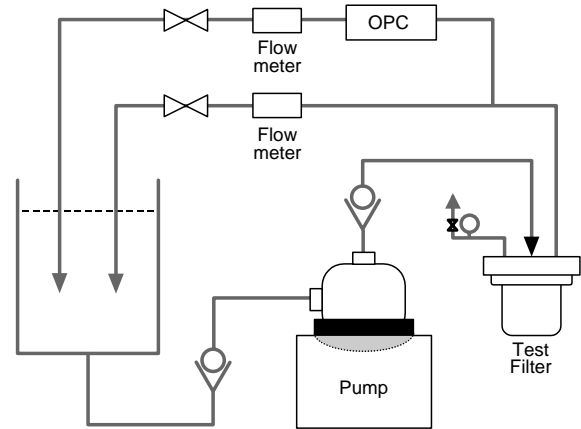


図6 TARCでの立ち上がり特性評価ライン

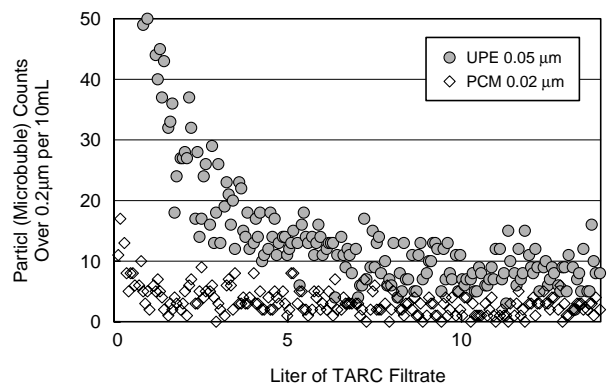


図7 TARCでの立ち上がり特性

PCM メンブレンによる レジストパターン欠陥低減効果

あるデバイスメーカーに協力いただき、PCM メンブレンと疎水性 UPE メンブレンでろ過したレジストによるウェーハ上のパターン欠陥の比較を行った。評価条件は、Si ウェーハにコータとして東京エレクトロン(株)製 ACT8、ディスペンソポンプに TS (Two Stage) ポンプ、フォトレジストに 193 nm アクリル系レジスト(レジストメーカー様のご協力により、溶解安定性の低いレジストを提供いただいた)を使

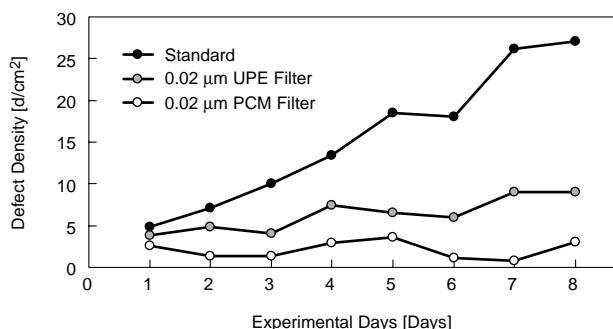


図8 PCM メンブレンによるパターン欠陥の低減

用。検査装置は、KLA TENCOR 社製 KLA 2351、そして試験フィルタとして、孔径 0.02 μm の PCM メンブレンと疎水性 UPE メンブレンを使用したフィルタカートリッジを用いた。塗布量 0.60 ml、塗布速度 0.55 ml/sec、ろ過速度は、0.5 ml/sec で行った。約 1 週間の継続評価において、二つのフィルタカートリッジの間には、欠陥密度に明確な差が現れた(図8)。疎水性 UPE メンブレンでは徐々に欠陥密度が増加していくのに対して、PCM メンブレンを使用したフィルタカートリッジでは、安定した低い欠陥密度であった。

まとめ

PCM メンブレンは、加速度的に進む半導体デバイス製造の微細化技術において、最も重要な要素のひとつである分子レベルでの薬液の清浄化を実現することを可能にしたツールである。薬液の化学スペクトルでは分離できない複雑な構造の中で、微妙な理想的分子設計とずれた分子フラクションを吸着分離するプロセスを、精密ろ過工程のクリーニングフロー流動特性を利用して、相転換現象を加速させ短時間で薬液の精製を行うことが可能にした。また、実験的な基本特性およびデバイスメーカーとの共同評価から PCM メンブレンの不純物除去機能とパターン欠陥低減性能を明確にすることができた。

参考文献

- 1) 公開特許公報 2001-350266、公開特許公報 2003-131382、公開特許 2004-143282
- 2) Laminar Flow and Convective Transport Process: scaling principles and asymptotic analysis, L. Gary Lael, Butterworth-Hainemann series in chemical engineering, page 119.
- 3) Hard Particle Retention of PTFE Membranes Used for Chemical Filtration, Mykrolis Applications Notes, MA041.
- 4) Defect Reduction in Top Antireflecting Coating, Reducing microbubble-related defects using the 0.02m IMPACT® Plus PCM filter, Mykrolis Applications Notes, AN1019ENUS.



日本マイクロリス株式会社

東京 / TEL.(03) 5442-9718 (直) FAX.(03) 5442-9738 〒108-0073 東京都港区三田 1-4-28 三田国際ビル
 大阪 / TEL.(06) 6390-0594 (直) FAX.(06) 6390-3110 〒532-0011 大阪市淀川区西中島 6-1-1 新大阪プライムタワー
 九州 / TEL.(092) 471-8133 (直) FAX.(092) 471-8134 〒812-0013 福岡市博多区博多駅東 1-13-9 住友生命博多駅東ビル
 米沢工場 / 〒992-1128 山形県米沢市八幡原 2-4736-3 (ISO9001/ISO14001 認定工場)

URL/http://www.mykrolis.com/nihon