

メンブレンピュリーファイヤーを使用した リソグラフィ溶剤からの金属汚染除去

By: Aiwen Wu, James Hamzik, Saksatha Ly, Jad Jaber – Entegris, U.S.
Tetsu Kohyama – Entegris, Japan

はじめに

フォトレジストや溶剤中の金属イオンは、フォトリソグラフィの先進的なアプリケーションにおいて、かつてないほど深刻な汚染問題を引き起こしています。金属汚染の低減はフォトケミカルのサプライチェーン全体の重要課題です。本書では Purasol™ (ピュラソル) SP および SN の2つのまったく新しいメンブレンピュリーファイヤーを取り上げ、有機溶剤の範囲内で金属物質を劇的に低減する仕組みについて解説します。上記の溶剤は、フォトレジスト製造や塗布装置のウェーハ表面および送液ラインのリンス液として使用されているものです。新しいピュリーファイヤーメディアは、リソグラフィ溶剤に対する薬液適合性が実験により実証済みで、溶剤中の金属を低減する優勢メカニズムを証明する研究も提示されています。

実験

さまざまなリソグラフィ溶剤における金属除去効率

実験では、小規模の環境でも金属除去効率が評価できるようピュリーファイヤーメンブレンには直径 47 mm のディスクを使用しました。試験用のメンブレンディスクを洗浄済みの PFA (パーフルオロアルコキシ) 製メンブレンホルダーに取り付け、溶剤は PFA 製タンクからメンブレンホルダーにポンプ送液しました。試験溶剤は、Conostan® (コノスタン) オイル分析用標準試料 S-21 (SCP Science 製) を溶剤に添加し、各金属 (全 19 種類) が 5 ppb の目標濃度となるよう調整しました。溶剤から金属イオンを除去するメンブレンの性能を評価するため、フィードとろ液サンプルをアジレント 8800 ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) モデルで分析しました。

金属除去性能の試験

10 nm 仕様のナイロン製メンブレンと比較した際の、ピュラソル SP ピュリーファイヤーの直径 47 mm ディスクの金属除去性能を明らかにするために OK73 シンナーに標準液を添加し、これにより鉄 (Fe) が 110 ppb レベルに増加しました。ろ液サンプルを一定時間ごとに採取し、ICP-MS で分析しました。

金属除去メカニズムの調査

ピュラソルのメンブレンは、追跡可能なカウンターイオンの投与、メタルフリーの負荷溶剤 (100% 純水、または 99% ヘキサン/1% IPA) での平衡化、100 ppb の Na および Fe を含む溶液で循環、メタルフリーの負荷溶剤および IPA で再平衡化という手順を経て、希硝酸で溶出しました。本試験の負荷レベルはリソグラフィ溶剤で想定されるレベルよりはるかに高く、吸着とイオン交換の競争を誘発するように設計しました。非極性溶剤だけでなく、イオン交換反応が金属除去メカニズムとして知られている 100% 純水でも、Na および Fe を添加して試験を行いました。循環中の各メンブレンの金属除去効率は、希硝酸中のカウンターイオンの回収に沿って算出しました。

さまざまなリソグラフィ溶剤に対する ピュラソルピュリーファイヤーの適合性

リソグラフィ溶剤に対するピュラソル SN および SP ピュリーファイヤーの適合性を、メンブレンサンプルを OK73 シンナー、GBL、CHN に各々 4 週間以上浸漬して試験しました。メンブレンサンプルは、溶剤への暴露時間に対応するメンブレン表面の変質による化学的劣化を判定するため、一定の浸漬時間で性能を試験しました。

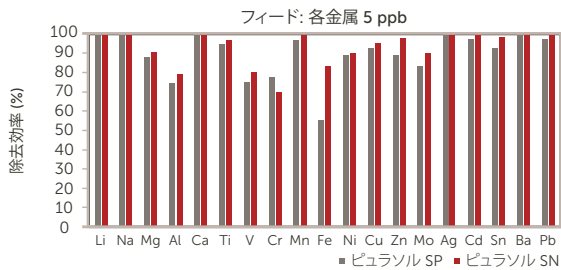
結果と考察

さまざまなリソグラフィ溶剤における
金属除去効率

図1および2にピュラソルピュリファイヤーのPGMEAおよびOK73シンナーにおける金属除去効率の試験結果をそれぞれ示します。PGMEAでは、SPおよびSNピュリファイヤーのいずれも総金属イオン汚染について90%超の高い除去効率を示しています。SNはSPよりもわずかに高い除去効率を示しました。一方、ピュラソルSPはOK73シンナーでSNよりも著しく高い金属除去効率を示し、また、OK73シンナーにおいてSPおよびSNは補完的な金属除去の挙動を示しました。SPが軽量金属に対してSNよりも高い選択性を示す一方、SNは銀(Ag)およびカドミウム(Cd)など重量金属類の一部に対して高い除去効果を発揮しました。SPおよびSNを組み合わせたピュリファイヤーでは、OK73シンナーでいっそう優れた総金属除去効率を示しました。

ピュラソルピュリファイヤーのさまざまな溶剤における金属除去効率の試験結果は、表1に概要を示しています。結果は、2種類のピュラソルピュリファイヤーメディアにはさまざまな金属に対する異なる親和性があり、リソグラフィ溶剤の範囲内の金属汚染除去に極めて効果的であることを示しています。

PGMEA (100 mL スループット時) における
ピュリファイヤーの金属除去効率



PGMEA におけるピュリファイヤーの総金属除去

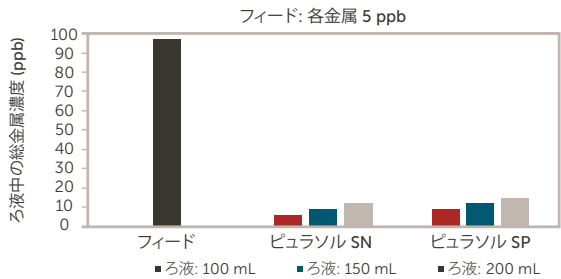
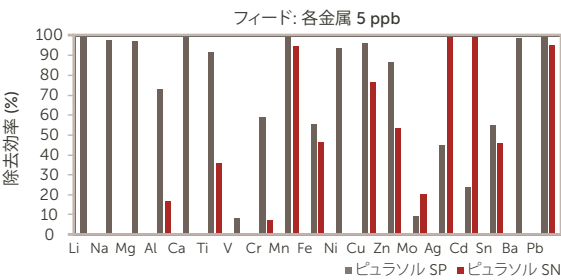


図 1: PGMEA 溶剤におけるピュラソル SP および SN の多種金属の除去効率

OK73 (100 mL スループット時) における
ピュリファイヤーの金属除去効率



OK73 におけるピュリファイヤーの総金属除去

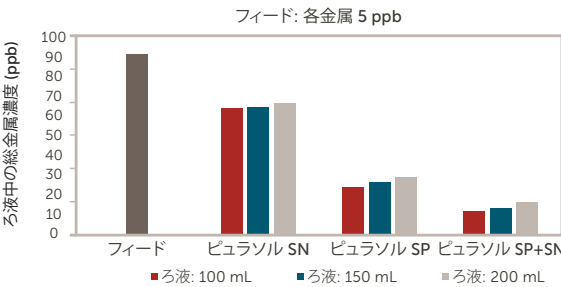


図 2: OK73 シンナーにおけるピュラソル SP および SN の多種金属の除去効率

表 1: さまざまな溶剤におけるピュラソルピュリファイヤーの金属除去効率の比較

総金属除去効率			
溶剤	SP	SN	備考
PGMEA	90%	94%	
シクロヘキサノン	79%	95%	
PGME	66%	36%	補完的に除去
OK73 シンナー	74%	31%	補完的に除去
GBL	12%	96%	
ArF シンナー (PGMEA 45 – 55%、HBM 35 – 45%、EL 5 – 15%)	86%	44%	補完的に除去

破過試験の結果

本試験の負荷レベルはリソグラフィ溶剤で想定されるレベルよりはるかに高く、ピュリファイヤーメンブレンの吸着容量および破過後における汚染物質の除去曲線挙動を実証する目的で実施されました。メンブレンの有効な吸着箇所がやがてすべて埋め尽くされ、Feの除去効率低下が破過点で観察されました。ピュラソル SP および 10 nm ナイロン製メンブレンの、OK73 シンナーにおける負荷 110 ppb Fe 時の特性を図 3 に示します。結果は、ピュラソル SP ではメンブレンホルダー内の膜面積について Fe 除去量が 200 μg で、10 nm ナイロン製メンブレンの同一膜面積と比較して著しく高い値を示しました。

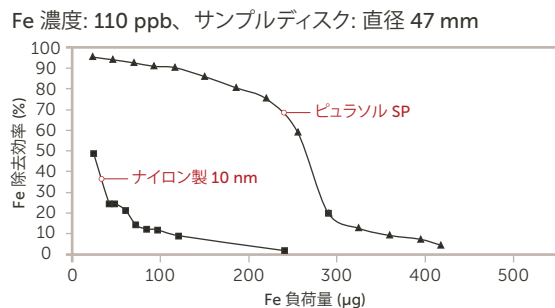


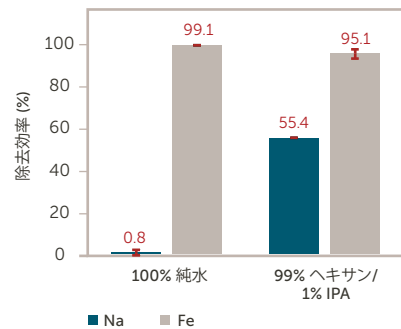
図 3: OK73 シンナーにおける負荷 110 ppb Fe 時のピュラソル SP および 10 nm ナイロン製メンブレンの特性

金属除去メカニズムの調査

図 4 は水溶液システム内および有機溶剤システム内で循環中に吸着平衡に到達した際の Na および Fe の除去率を示しています。

メンブレンに高レベルの Na および Fe を添加して吸着平衡に到達した後に希硝酸による溶出を行いました。メンブレン上に残っているカウンターイオンの量を、そのカウンターイオンに対するメンブレンの元々の吸着容量と比較しました。結果はメンブレンの元々の吸着容量に対して回収されたカウンターイオンの割合 (%) で表し、図 5 に示しています。水溶液システム内で負荷として投与した Na および Fe については、カウンターイオンの回収はピュラソル SN で 20.2%、SP で 18.2% に留まっているため、優勢なメカニズムがイオン交換に関係していることを示唆しています。一方、有機溶剤システム内で投与した金属についてはカウンターイオンの大部分が回収されており、イオン交換が優勢なメカニズムではないことを示唆しています。

ピュラソル SN: 循環中の Na および Fe の除去



ピュラソル SP: 循環中の Na および Fe の除去

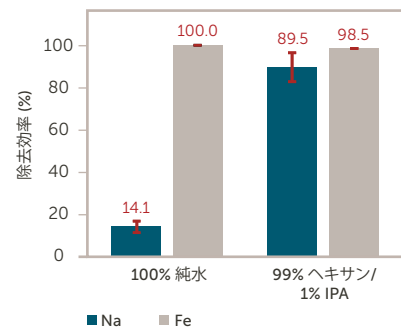
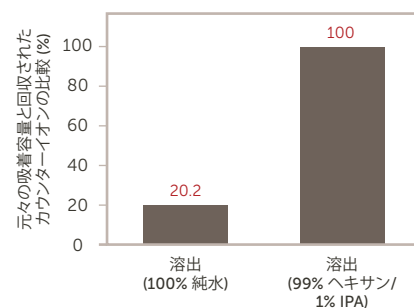


図 4: 純水および 99% ヘキサンにおける高金属負荷時のピュラソル SN および SP の金属除去効率

ピュラソル SN: HNO_3 での溶出中に回収されたカウンターイオン



ピュラソル SP: HNO_3 での溶出中に回収されたカウンターイオン

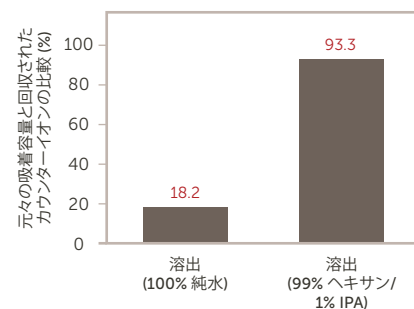
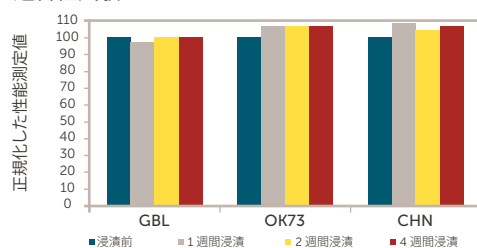


図 5: 純水および 99% ヘキサンにおける高金属負荷時の、ピュラソル SN および SP の元々のカウンターイオン交換性に対するカウンターイオンの回収率 (%)

さまざまなリソグラフィ溶剤に対する ピュラソルピュリファイヤーの適合性

ピュラソル SP および SN メンブレンサンプルは、1、2、4 週間溶剤に浸漬した後に取り出し、メンブレン性能を計測しました。本実験の結果を図 6 に示します。さまざまなリソグラフィ溶剤に 4 週間浸漬した後のピュラソル SP および SN メンブレンは、いずれも測定可能な変化はありませんでした。この実験結果は、ピュラソルメディアが一般的なリソグラフィ溶剤に対し、化学的に安定していることを証明しています。

ピュラソル SP メンブレンの各種溶剤に対する
適合性試験



ピュラソル SN メンブレンの各種溶剤に対する
適合性試験

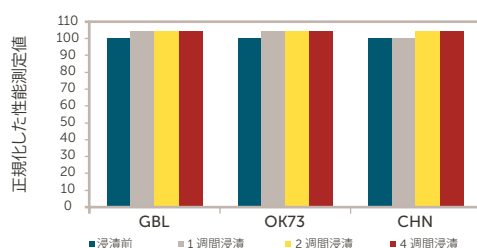


図 6: ピュラソル SP および SN ピュリファイヤーメンブレン
の性能に溶剤への暴露が及ぼす影響

結論

特殊開発されたピュラソルピュリファイヤーのメンブレンは、幅広いリソグラフィ溶剤から金属汚染の除去を高効率、高性能で実現します。2 種類のピュラソルピュリファイヤーは、一部の溶剤において補完的な金属除去の挙動を示しており、2 種類を組み合わせることにより、そのような溶剤でいっそう高い総金属除去効率を発揮することを示唆しています。ピュラソルメディアのリソグラフィ溶剤に対する適合性は実験により証明済みです。金属イオン除去のメカニズムを解明するために設計されたこの実験の結果から、有機溶剤で使用する場合のピュラソルの優勢なメカニズムはイオン交換ではないことが明らかになりました。

本書は 2018 年 SPIE Advanced Lithography のポスターセッションにおけるプレゼンテーションで発表されたものです。

詳細情報

本製品に関する詳細情報および最新情報については、インテグリスまでお問い合わせください。
インテグリス製品全般については、www.entegris.com のホームページの「製品」ページからご覧いただけます。

販売条件

全ての購入は、インテグリスの「販売条件」に従うものとします。インテグリスの「販売条件 (Entegris Terms and Conditions of Sale)」は、www.entegris.com のホームページのフッターにある「利用規約」をクリックすると、閲覧または印刷することができます。



日本インテグリス株式会社

東京 | TEL (03)5442-9718 FAX (03)5442-9738 〒108-0073 東京都港区三田 1-4-28 三田国際ビルディング
大阪 | TEL (06)6390-0594 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 FAX (092)471-8134 〒812-0013 福岡市博多区博多駅東 1-13-9 博多駅東 113 ビル

Entegris®、Entegris Rings Design™、Pure Advantage™ およびその他の製品名は Entegris, Inc. の商標です。詳細については www.entegris.com/trademarks に記載しています。全てのサードパーティの製品名、ロゴ、企業名、商標、登録商標は、それぞれその所有者に帰属します。それらの使用は、商標権所有者との提携、同者による支援、推奨を示すものではありません。

©2018 Entegris, Inc. | All rights reserved. | 4442-8586ENT-0418JPN