

〈技術レポート〉

ケミカルフィルターによる分子汚染制御技術 T/#8803-CG-CX「ケミカルガード®-CX」

高機能製品事業部 フィルター技術開発部 フィルター開発チーム 中野 寿朗

1. はじめに

現在の半導体レジスト工程は、193nm High NA (Numerical Aperture) 露光の量産段階、更には193nm 液浸露光の量産適用段階にきている。レジスト工程では248nm 露光から本格採用された化学増幅型レジストの採用に伴い、微量アンモニア汚染を制御する事が高解像・高均一パターンを得る上では重要な条件となった。化学増幅型レジストは、主にベース樹脂、酸発生剤、溶剤から構成され、露光工程で酸発生剤から発生したプロトンが露光後ベーク中にレジストの脱保護反応を進める事で現像液に対する溶解性が変化する事でレジストパターンが形成される。クリーンルーム内のアンモニアが抑制されずにウェーハ基板に塗布されたレジストが汚染を受けると、酸発生剤から発生したプロトンが中和反応により失活し、レジスト表層に不溶化層が形成され、T-TOP現象の原因となる¹⁾。この様なデバイスの微細化に伴い、ウェーハ周辺の清浄雰囲気は、従来のアンモ

ニア濃度の低減化だけではなく、各種アミン類やN-メチル-2-ピロリドン (NMP) なども低濃度に抑制する必要がある²⁾。そして、この清浄空間の確保はケミカルフィルターの能力に頼るところが大きい。

このような背景から当社ではアンモニア除去用ケミカルフィルターとして「T/#8803-ケミカルガード-CX (以下CG-CXと記載)」を製品化している。本報ではアンモニア除去用ケミカルフィルターのアミン類吸着挙動を検証し、ケミカルフィルターを有効使用するための設計手法について報告する。

2. CG-CXについて

一般的なケミカルフィルターの構造は、ハニカム構造、プリーツ構造、ペレット充填構造等が知られている。当社の「CG-CX」は、処理空気との接触面積が大きく、高い除去効率が得られるハニカム構造のフィルターである (図1)。ハニカム構造は、濾材シートをコルゲート加工によって波

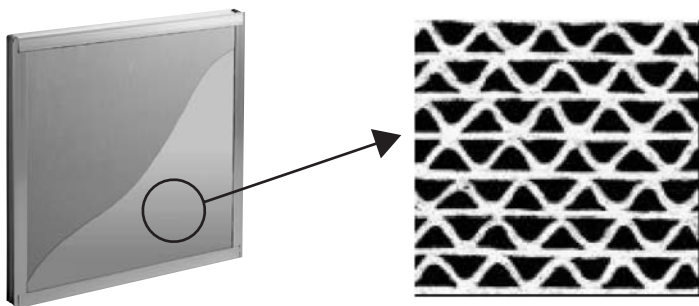


図1 ケミカルガード-CXの拡大写真

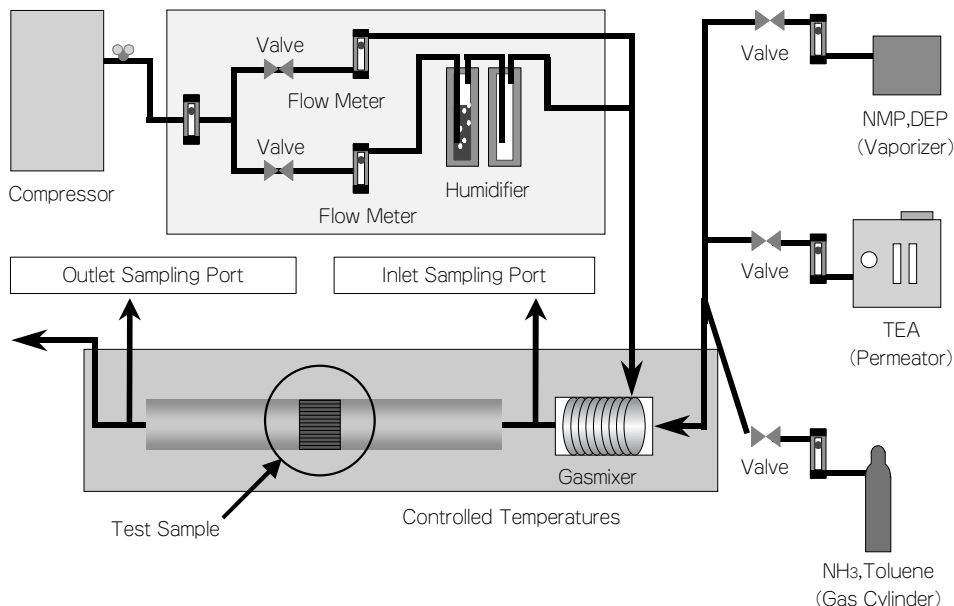


図2 評価装置概略図

型に成形した後、積層することで形成されたフィルター構造である。CG-CXは濾材シートに強酸性カチオン交換樹脂を高密度に担持した「イオン交換型ケミカルフィルター」である。

3. 実験方法

3.1 評価方法

フィルターの吸着性能評価装置を図2に示す。

温湿度と所定のガス濃度を調整した空気を、内径20mmのガラス管内部に充填されたサンプルフィルターに通気させる。標準空気条件は、通過風速0.5m/sec、温湿度23℃/50%RHとした。ガス発生方法は、アンモニアとトルエンは標準ガスボンベを使用、トリエチルアミン（TEA）はパーミエーターを使用した。また、NMPとフタル酸ジエチル（DEP）はVaperizerを使用した。

3.2 分析方法

アンモニアとTEAの測定は、超純水を吸収液としたインピンジャー濃縮法によりサンプリングし、イオンクロマトグラフによって定量分析し、空気中のガス濃度を算出した。また、NMPおよびDEPについてはTENAX濃縮法によりサンプ

リングし、ガスクロマトグラフによって定量分析し、空気中のガス濃度を算出した。

4. 実験と考察

4.1 半導体工場のアンモニア・有機物濃度

クリーンルーム内のガス状汚染物質は、外気の影響もあるが、多くは製造装置や作業員、プロセス材料（ガス、薬液）、クリーンルーム構成部材など、半導体製造工程をとりまく構成材料から発生しており³⁾、更にはクリーンルームの循環空気量、排気量など空調設計に大きく依存するため、クリーンルーム間での差が生じることが分かっている。

そこで、半導体製造工場のクリーンルーム内のガス濃度を把握するため、アンモニアと有機物濃度を調査した。有機物測定はTENAX濃縮法によりサンプリングを行い、ページ&トラップ-GC-MSにて分析を行った。結果を表1に示す。

フォト・リソグラフィ工程における有機物は、半導体工場によって濃度差が大きく、成分構成も異なっていることが確認された。その有機物の構成は、低沸点物と中沸点物の存在量に対し、高沸

表1 半導体フォト・リソグラフィ工程の有機物とアンモニア濃度

半導体工場	有機物				塩基性物質 NH ₄ ⁺
	TOTAL 有機物	低沸点 ~111℃	中沸点 (111) ~174℃	高沸点 (174℃)~	
	A	401.3	182.6	197.1	21.6
B	201.2	67.1	119.1	15.0	2.0
C	170.7	154.4	14.7	1.6	1.7
D	58.5	50.8	6.7	0.9	3.4

[w-ppb]

点物が低濃度で存在する工場が多い傾向が見られた。有機物は、アンモニアに対し比較的高濃度で存在する傾向が見られた。

以上の結果より、ケミカルフィルターが使用される半導体製造環境は、アンモニアだけでなくさまざまな汚染物質を含む複合ガス環境であることが確認された。そのため、ケミカルフィルターを適正に使用するためには、複合ガス環境における塩基性物質の吸着挙動を把握する必要がある。

4.2 複合ガス共存下における塩基性物質の吸着挙動

一般的に、ハニカム形状の塩基性物質除去用ケミカルフィルターは「添着活性炭型ケミカルフィルター」と、「強酸性カチオン交換型ケミカルフィルター」に分けることができる。当社製品であるCG-CXは「強酸性カチオン交換型ケミカルフィルター」に分類される。

添着活性炭型ケミカルフィルターは薬品を活性炭に染み込ませ、中和反応機構によりアンモニアを吸着除去する。また、イオン交換型ケミカルフィルターは、イオン交換樹脂を含有しており、イオン交換反応によりアンモニアを吸着除去する²⁾。このように、吸着機構の異なるケミカルフィルターにおいては、複合ガス共存下におけるアミン類の吸着挙動が異なることが予測されるため、以下の検証を行った。

4.3 吸着剤の吸着挙動

4.3.1 活性炭による塩基性物質の物理吸着挙動

アミン類やNMPといった塩基性有機物の吸着

挙動を把握するため、「活性炭」の物理吸着に関して検証を行った。一般的に活性炭は物理吸着により有機物を吸着除去することが可能であり、活性炭の物理吸着力は除去対象成分の沸点に依存することが知られている。

そこで、「粒状活性炭」の塩基性物質共存時の除去性能を確認した。表2に塩基性物質の沸点を示す。評価は、薬品を添着していない「粒状活性炭」をガラス管内へ均一に充填し、図2に示す評価装置に設置し、塩基性物質混合ガスを通風し評価を行った。(加速試験濃度 アンモニア：311wppb, TEA：1,751wppb, NMP：1,714wppb)

塩基性物質混合ガスの除去性能測定結果を図3に示す。これによれば「粒状活性炭」のアミン類吸着挙動は、表2に示す成分の沸点が高い順に、

表2 塩基性物質の沸点

対象ガス	沸点 (°C)
アンモニア	-33
TEA	90
NMP	202

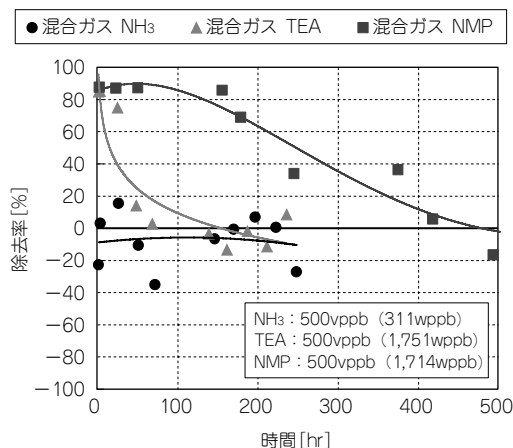


図3 活性炭のアミン類吸着挙動

寿命が長いことがわかった。したがって、吸着挙動が物理吸着の場合、塩基性物質の除去寿命は沸点に依存することが確認された。

4.3.2 イオン交換樹脂による塩基性物質のイオン交換挙動

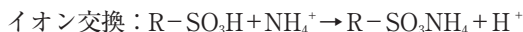
イオン交換樹脂による塩基性有機物の吸着挙動を把握するため、強酸性カチオン交換樹脂のイオン交換反応に関して検証を行った。強酸性カチオン交換樹脂は、架橋した三次元の高分子基体に官能基を導入した合成樹脂であり、NaCl等の中性塩も分解交換することができる反応性の高いイオン交換樹脂である。そのため、全pH領域においてイオン交換性を有する特徴を持っている⁴⁾。例として強酸性カチオン交換樹脂とアンモニアの反応機構を以下に示す。

【アンモニアの場合】

Step1.



Step2



「Step1」は電離反応で、水分子によって塩基性物質がイオン化する可逆反応であり、平衡が成立する。「Step2」では、イオン交換基とイオン化した塩基性物質によるイオン交換反応となり、不可逆反応となる。「Step2」においてイオン交換反応するためには、「Step1」にてイオン化されることが必要である。したがって、「Step1」の平衡を右に進めることが、効率の良いイオン交換反応といえる。「Step1」の電離平衡は、塩基性物質の塩基性度pKbを指標とすることができる。塩基性度を測定するため、各種塩基性物質を0.1N水溶液に調整し、pHメーターを使用して測定を行った。表3に塩基性度を測定した結果を示す。pKbは値が低いほど、塩基性が強いことを示し、「Step1」が右側に進行する方向に移動する。

つまり、塩基性度はTEA > アンモニア > NMPの順番に強く、除去性能が良いことが予測される。

この予測を確認するため、「強酸性カチオン交換樹脂」の塩基性物質共存時の除去性能を測定した。測定条件は「項目4.3.1」に記載する方法を採用した。結果を図4に示す。

表3 塩基性物質の塩基性度

対象ガス	塩基性度 pKb*
TEA	2.5
アンモニア	4.6
NMP	14.2

* pKbは0.1N水溶液のpHより算出

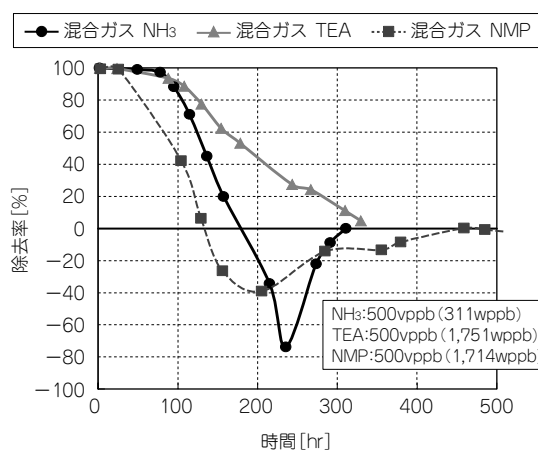


図4 強酸性カチオン交換樹脂のアミン類吸着挙動

これにより、除去性能は塩基性度の強い順番に寿命が長く、塩基性度に依存することが確認された。

4.4 有機物共存時のケミカルフィルター除去性能

半導体製造工場では、アンモニアの存在量に対し、有機物は高濃度で存在するケースが多いことを「項目4.1」で述べた。そこで、実際のクリーンルーム環境を想定し、塩基性物質と有機物を共存させた場合の吸着挙動に関して検討を行った。試験条件を表4に示す。

評価に使用した塩基性物質は、塩基性の強いアンモニアと、塩基性の弱いNMPを選定した。有機物は、NMP（沸点202℃）よりも低沸点物として「トルエン（沸点111℃）」、高沸点物として「DEP（沸点296℃）」を代表的な有機物として選

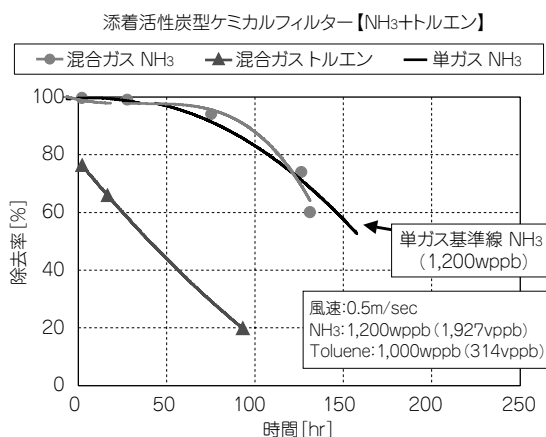
表4 試験条件一覧

フィルタータイプ	評価番号	評価ガス	結果
添着活性炭型ケミカルフィルター	Test1	【NH ₃ +トルエン】 & 【NH ₃ +DEP】	図5
	Test2	【NMP+トルエン】 & 【NMP+DEP】	図6
強酸性カチオン交換型ケミカルフィルター ケミカルガード-CX	Test3	【NH ₃ +トルエン】 & 【NH ₃ +DEP】	図7
	Test4	【NMP+トルエン】 & 【NMP+DEP】	図8

定した。ガス濃度は吸着挙動を把握するため、加速試験濃度（アンモニア1,200wppb, NMP：600wppb, トルエン：1,000wppb, DEP：2,000wppb）にて評価を行った。評価フィルターは、燐酸を添着した活性炭添着型ケミカルフィルターと、強酸性カチオン交換型ケミカルフィルターであるCG-CXを使用し、単独ガス時と共存ガス時の寿命を比較した。

Test.1：添着活性炭型ケミカルフィルター【NH₃+トルエン】&【NH₃+DEP】の除去性能

添着活性炭型ケミカルフィルターの有機物存在下におけるアンモニアの吸着挙動に関して評価を行った結果を図5に示す。



有機物共存時、添着活性炭型ケミカルフィルターのアンモニア除去性能は、単独ガス（基準線）とほぼ同じ性能を示した。したがって、アンモニアの除去性能は有機物の影響を受けないことがわかり、反応機構はアンモニアと添着薬品との化学的な中和反応であると考えられる。

また、活性炭添着タイプは、活性炭の物理吸着作用により有機物（トルエン, DEP）の除去が可能であることがわかった。

Test.2：添着活性炭型ケミカルフィルター【NMP+Toluene】&【NMP+DEP】の除去性能

添着活性炭型ケミカルフィルターの有機物共存下におけるNMP寿命に関して評価を行った結果を図6に示す。

有機物共存時、添着活性炭型ケミカルフィルターのNMP除去性能は、単独ガス（基準線）に対し、明らかな寿命低下が見られた。特に、NMPよりも高沸点物であるDEP存在時に、より大幅な寿命低下が見られた。また、NMPだけでなく共存する有機物の除去も確認され、その除去寿命は表5に示す沸点の高い順番（トルエン<NMP<DEP）に長寿命であった。さらに、NMPの除去性能は破過点①経過後、NMPの再脱離現象が見られた。これは物理吸着特有の「高沸点有機物による低沸点物の追い出し現象」と考える。したがって、添着活性炭型ケミカルフィ

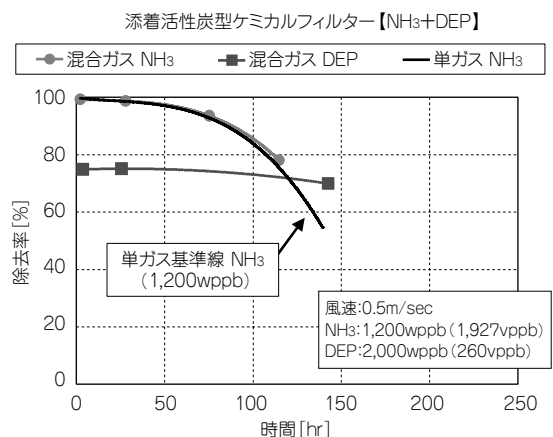


図5 添着活性炭型ケミカルフィルターの有機物共存下のアンモニア除去性能

表5 アミン類・有機物の沸点

対象ガス	沸点 (°C)
トルエン	111
NMP	202
DEP	296

ルターのNMP除去機構は「物理吸着」であると
考えられる。

添着活性炭型ケミカルフィルターは、NMPと
いった弱塩基性物質に対しては中和反応を効率
よく進めることができず、弱塩基性物質との反

応機構は物理吸着作用に依存する。そのため
NMPの除去性能は、共存する有機物の影響を受
けることが判明した。物理吸着の場合、活性炭
が除去対象物 (NMP) 以外の共存有機物も吸着
除去するため、活性炭のもつ吸着容量が低下し、
除去対象物 (NMP) の寿命が短くなることが原因
と考えられる。この現象は、除去対象物 (NMP)
よりも高沸点物が共存する場合に顕著に起こると
考えられる。

**Test.3 : CG-CX [NH₃+トルエン]&[NH₃+DEP]
の除去性能**

CG-CXの有機物共存下におけるアンモニア寿
命に関して評価を行った結果を図7に示す。

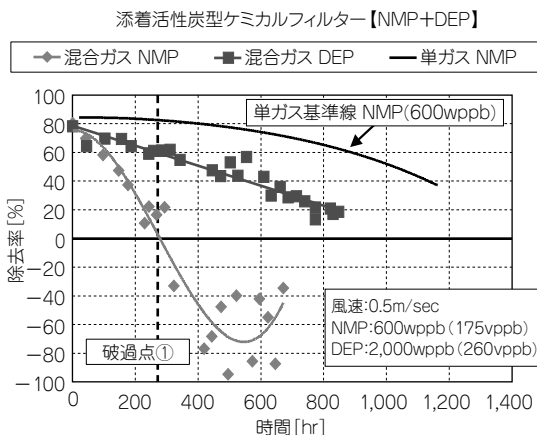
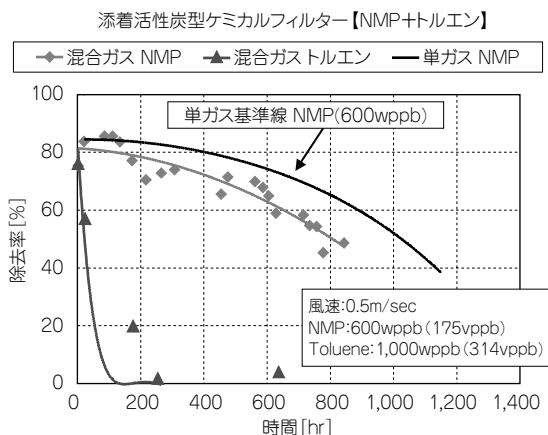


図6 添着活性炭型ケミカルフィルターの有機物共存下のNMP除去性能

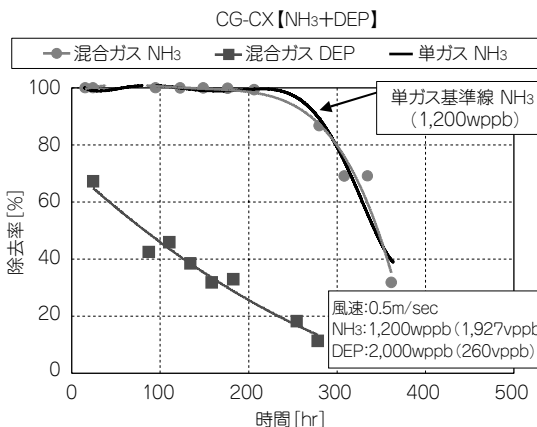
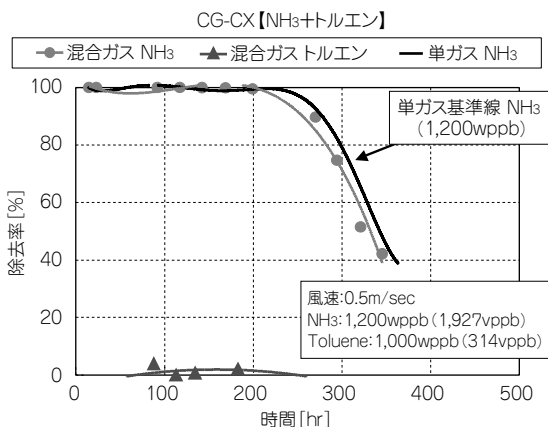


図7 ケミカルガード-CXの有機物共存下のアンモニア除去性能

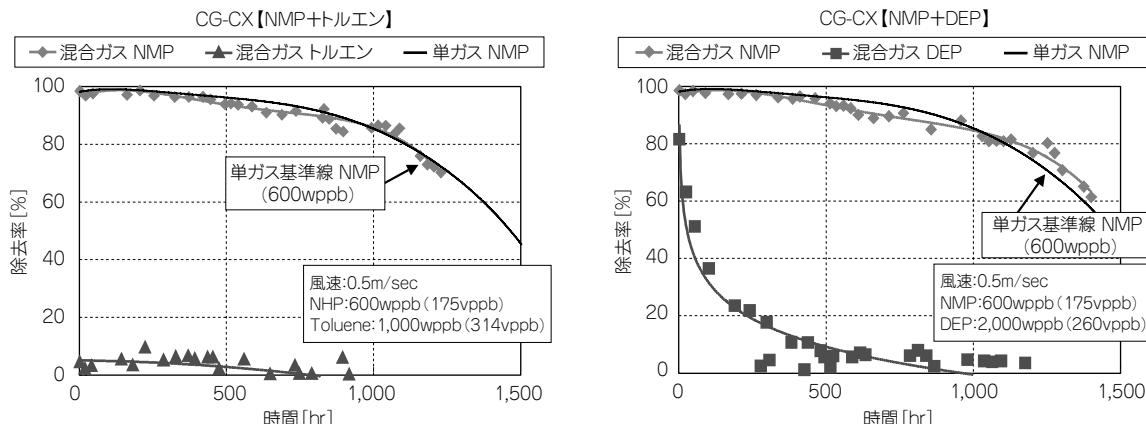


図8 ケミカルガード-CXの有機物共存下のNMP除去性能

強酸性カチオン交換型ケミカルフィルターにおいては、有機物共存時のアンモニア除去性能は、単独ガス存在時とほぼ同じ性能であった。したがって、アンモニアとの反応機構は化学的な「イオン交換反応」であり、アンモニアの除去性能は有機物の影響を受けないことが確認された。

Test.4 : CG-CX [NMP+トルエン] & [NMP+DEP] の除去性能

CG-CXの有機物共存下におけるNMPの寿命に関して評価を行った結果を図8に示す。

CG-CXでは、有機物共存時のNMP除去性能は、単独ガス存在時とほぼ同じ性能であった。したがってNMPとの吸着機構は、アンモニアとの反応機構と同様、化学的な「イオン交換反応」でありNMPの除去性能は有機物の影響を受けないことが確認された。

CG-CXは、全pH領域の除去対象成分とイオン交換を起こすため、NMPといった弱塩基性の成分に対しても積極的にイオン交換することが可能である。

4.5 弱塩基性物質の設計方法

以上の結果より、添着活性炭型ケミカルフィルターは、アンモニアに対しては化学的な中和反応によって除去するため、共存する有機物の影響を受けないことを確認した。しかし、NMPといった弱塩基性物質に対しては中和反応を効

率よく進めることができず、反応機構が物理吸着作用であるため、共存する有機物の影響を受けることが判明した。したがって、添着活性炭型ケミカルフィルターのNMP性能検討を行う場合は、クリーンルーム内に共存する有機物の影響を考慮した上でフィルター設計を行う必要があると考える。

一方、強酸性カチオン交換型ケミカルフィルターであるCG-CXは、弱塩基性物質ともイオン交換反応することができるため、アンモニア、NMP共に共存有機成分の影響を受けないことがわかった。そのため、CG-CXはクリーンルーム内に共存する有機物の存在を無視できるアミン類に特化したケミカルフィルターとなる。

5. おわりに

半導体製造環境中には、塩基性ガス以外に様々なガス状汚染物質が共存する複合環境であることを確認した。このような環境の中で、強酸性カチオン交換型ケミカルフィルターであるCG-CXの有機物共存下でのアミン類吸着挙動に関して検証を行った。

今後も正しくケミカルフィルターをご使用いただけるよう、設計・提案をするためのデータ取得を継続する所存である。

最後にガス濃度測定に協力いただいた半導体製造工場各社に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Junichi Kitano: “Handotai Ekisho Desupurei Fotorisogurafi Gijutsu Handobukku (Handbook of Semiconductor and LCD Lithography Technology)”, Realize Advanced Technology, Ltd. pp. 56-57 (2006).
- 2) A. Imai, T. Tanahashi, K. Yamana, T. Nakano, N. Takahashi, M. Sioguchi, J. Kitano: “Molecular contamination control technologies for high NA 193nm lithography”, Proc. SPIE, pp. 1-4 (2006).
- 3) 服部毅: “超LSI製造におけるクリーン化技術の現状と将来” 工業技術会, pp. 1-14 (2001).
- 4) イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル, 基礎編, 三菱化学, pp. 13 (1992).

筆者紹介



中野寿朗

高機能製品事業部
フィルター技術開発部
フィルター開発チーム