

新一代金属离子纯化器，用于 ppt 级别光刻胶纯化

王桂河 吴迪

舒万诺公司（原 3M Healthcare）

摘要：随着半导体技术进步，光刻胶中金属离子杂质对芯片性能与寿命影响显著，传统去金属离子方法已难满足 ppb 级以下高纯度需求。亟须创新技术提升去除效率，保障芯片质量以满足生产过程中的严苛要求。本文会向大家介绍一款舒万诺公司（原 3M Healthcare）的高效金属离子纯化器 Metal Ion Purifier（以下简称“MIP”），采用特殊的树脂固化微床技术，具有很高的单次通过金属离子去除效率，满足 ppt 级别的金属离子指标要求，同时具有超高的金属离子交换容量，超低的金属离子析出水平。

关键词：光刻胶；金属离子；纯化器；离子交换；树脂；溶剂

随着半导体技术节点的提高，对生产制程中用到的各种流体纯度要求越来越高，如图 1 所示。光刻工艺作为芯片生产中最关键制程，光刻胶的洁净度对于芯片的良率至关重要，光刻胶中的金属离子杂质会导致芯片元器件短路缺陷、芯片性能不稳定，影响其工作寿命，很多缺陷甚至无法在芯片出厂检测时发现。

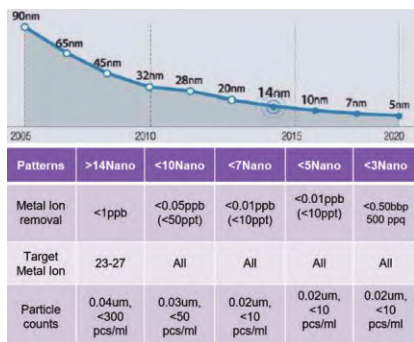


图 1 半导体不同技术节点流体的纯度要求

目前传统的去金属离子工艺，比如离子交换树脂柱、精馏、洗脱都不能满足半导体工艺越来越严格的控制要求，急需一种全新的技术去提升金属离子的

去除效率，满足 ppb 以下的金属离子去除要求。

本文给大家介绍的金属离子纯化器 MIP，仍然是基于离子交换原理去除金属离子，常规的离子交换树脂柱受限于离子扩散的限制，通常会存在流体旁路、处理时间长、树脂交换容量得不到充分利用以及金属离子去除效率低等缺点。这款新型的离子纯化器 MIP 将离子交换树脂固化成均匀多孔的深层微床构造，具有以下优势：1) 次微米的孔径，缩短了孔中心流体和离子交换场的碰撞路径，减少了旁路；2) 深层的树脂床形成弯弯曲曲的长路径，增大了流体与树脂的接触时间，如图 2 所示；3)

大量微孔路径和超大的树脂接触面大大增加了流体与树脂碰撞概率，同时具有超大的离子交换容量。对于浓度较高金属离子的溶液，比如金属离子浓度从每升几毫克降至每升数十微克的浓度，对于离子交换的传质和扩散要求还不是很，因为允许有部分离子旁路，但是如果对于 ppt 级别浓度的离子浓度要求，任何旁路或低效的传质及扩散都是不允许的，而本文提到的这种高效离子纯化器就是针对这种要求设计和建造。

该离子纯化器 MIP 建造为标准的滤芯样式，可以方便安装于标准的 222 接口的滤筒中。MIP 纯化器有两种树脂配方可选，强酸性阳离子交换树脂 SCP

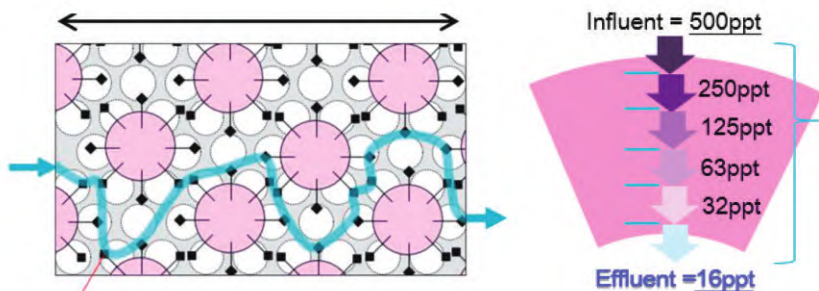


图 2 高效离子纯化器的深层树脂床构造

和氨基磷酸螯合树脂 APP，两种树脂对于绝大部分金属离子都有比较高的去除效率，产品图片如图 3 所示。



图 3 Metal Ion Purifier 高效离子纯化器

1 测试

1.1 树脂纯化，一次通过测试

目标要求大幅降低树脂中的金属杂质含量，通过将树脂按一定比例溶解到溶剂中，比如 NMP、PGMEA，通过纯化器 MIP 对树脂溶液中的金属离子进行去除，最后再将纯化好的树脂溶液进行溶剂挥发，得到低金属含量的树脂，满足后续制程的需求。

按图 4 搭建测试系统，通过高纯氮气压提供驱动力，罐体底部出口连接一套高纯管路系统，由 PFA 或 PTFE 材料建造。系统安装有两级 PTFE 夹具，夹具内分别安装有两种离子纯化器的 47 mm 膜片如图 5 所示，第一级为预处理纯化器（以下简称“40Q”），用于降低金属离子浓度，减少后续高效离子纯化器负荷；第二级为本文介绍的高效离子纯化器 MIP，本试验采用 SCP 强酸性离子交换树脂配方，两级纯化器夹具出口都连接有取样阀和取样出口，用于放空、冲洗、调节流量以及取样等操作，操作步骤如下。

1) 膜片预处理：首先需要对两个 47 mm 膜片预处理，分别在高纯 NMP 溶剂中浸泡 24 h，然后安装到夹具中。

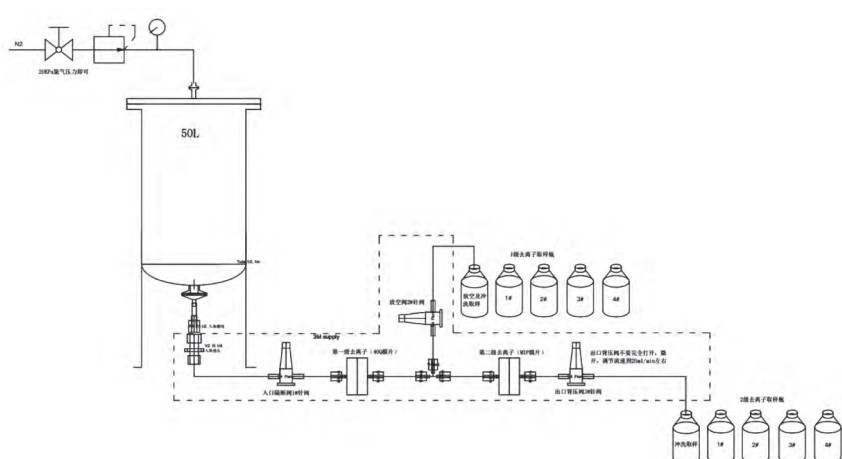


图 4 树脂溶液金属离子纯化装置搭建

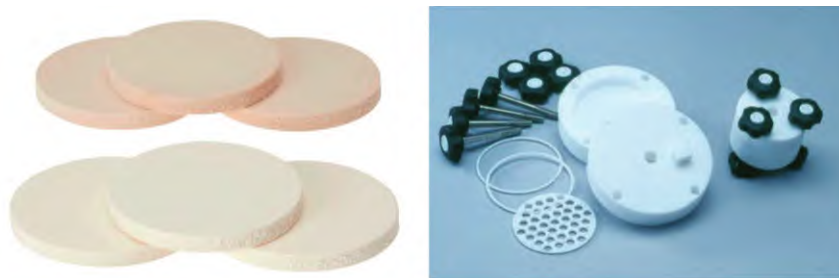


图 5 MIP 47mm 膜片和 PTFE 夹具

2) 进液：将要测试树脂溶液泵入压力罐内，并取样，记录为 raw 原液，按系统图安装好系统，调节氮气压力至大约 20 kPa，缓慢打开口隔断阀，小开度打开两级夹具出口取样阀，直至流体从两个取样阀流出。

3) 冲洗：关闭二级纯化器出口阀门，增大氮气压力，冲洗第一级 40Q 膜片，至少 200 mL；关闭第一级夹具取样阀，打开第二级夹具取样阀，冲洗第二

级膜片 SCP，至少 200 mL，关闭第二级夹具取样阀。

4) 纯化取样：调回氮气压力至 20 kPa 左右，缓慢小开度打开第一级膜片，调节流量到 20 mL/min，取样第一级膜片 40Q 出口液，记为 1# 样品；缓慢打开二级夹具出口取样阀，调节流量，取样二级膜片 SCP 出口液，记为 2# 样品；每次取样前充分冲洗取样瓶，取样瓶为 200 mL PFA 取样瓶。

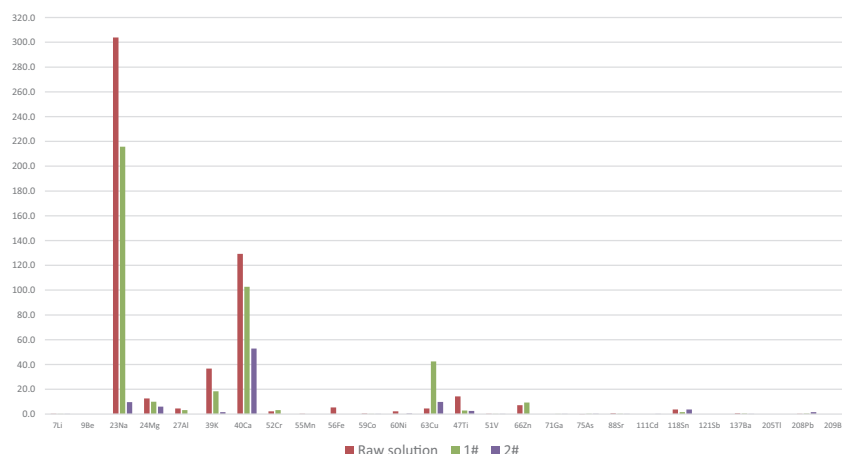


图 6 试验 1 原液：40Q 出液和 MIP-SCP 出液金属离子 ICP-MS 数据

最后采用 Agilent ICP-MS 设备对样品进行金属离子检测,测试结果如下。

通过两批次试验,验证 SCP 对于金属离子的去除性能,取样 ICP-MS 测试结果如图 6、图 7 和图 8 所示。从两次的测试结果可以看出,40Q 预纯化器可以降低离子负荷,而终端高效离子纯化器 MIP-SCP 单次通过就可以把绝大部分金属离子去除,效率高达 90% 以上,尤其对于 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 Al^{3+} 等常见金属离子,一次通过就可以从几十甚至数百 ppb 降低到个位数甚至低于 1ppb 的水平。对于树脂柱经常容易泄漏的 Na^+ ,去除率高达 95% 以上,对于比较难除的 K^+ ,最高可以到 98% 的去除,高价的 Al^{3+} 接近 100% 的去除。第一次试验中 Ca^{2+} 的效率偏低,怀疑受到污染,重新通过试验 2 进行了确认, Ca^{2+} 去除率高达 95%。将溶液金属离子浓度换算回干树脂中,总金属离子去除效率达到 93.55% 以上。

当然,对于不同原液的树脂成分,离子浓度,离子分布,每个金属离子的去除效率会有不同,但是从测试数据不难得出结论,SCP 对于绝大部分金属离子都有比较高的去除率。

1.2 光刻胶去离子,循环测试

对于纯化器 MIP 的极限金属离子去除能力,可以通过循环过滤的方式来测试,循环过滤装置如图 9 所示。

操作工况如下:测试流体为某光刻涂层液体,溶剂 PGMEA, 500 mL 左右体积,通过泵驱动通过 47 mm PTFE 夹具,夹具内分别安装 SCP, APP 47 mm 膜片,先测试 SCP 性能,循环流量 20 mL/min,循环次数约为 10,取样记录为 1[#];然后更换膜片为 APP,循环 10 次,取样记录为 2[#];原液样品记为 Raw。测试前也同样需要对膜片进行浸泡、冲洗等预处理,参照测试 1 中的操作。

取样后的流体使用 Agilent ICP-MS 进行金属离子检测,数据如图 10 所示。

通过 SCP 膜片多次循环,可以将溶

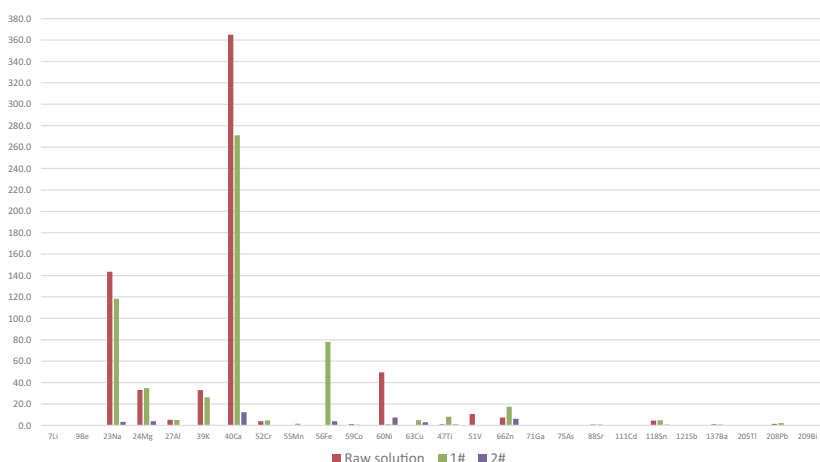


图 7 试验 2 原液：40Q 出液和 MIP-SCP 出液金属离子 ICP-MS 数据

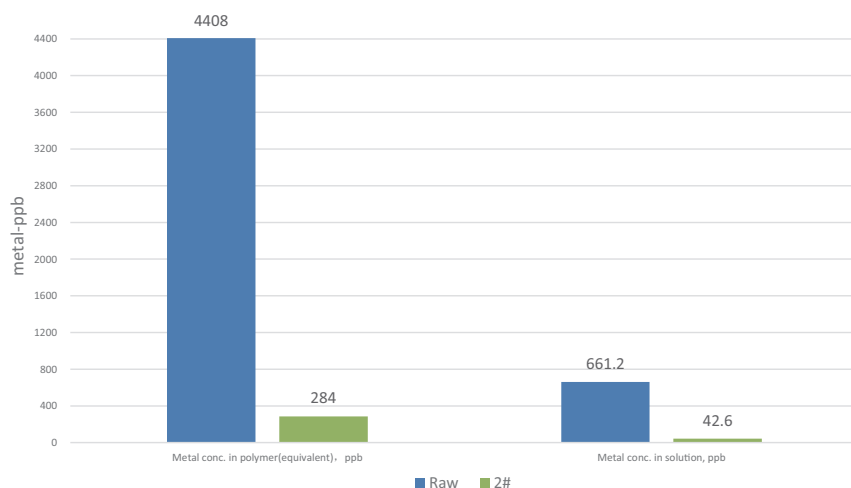


图 8 试验 2：树脂溶液总金属离子浓度和干树脂金属离子浓度前后数据对比

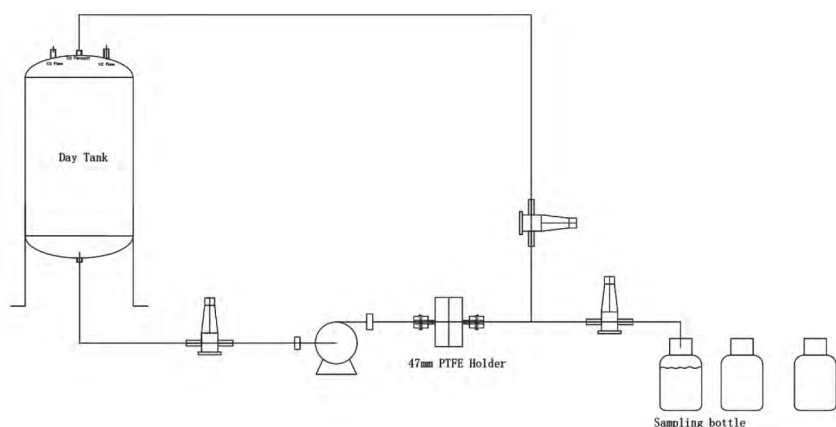


图 9 循环去离子测试装置搭建

液中的总金杂从 654 ppb 降至 3.44 ppb, 效率高达 99% 以上,除了 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 金属离子除外,其余金属离子都降至 0.5 ppb 以下,大部分在 0.1 ppb 以下。因此对 SCP 循环处理后的溶液,用 APP

膜片继续处理, Cr^{3+} 浓度从 1.46 降至 0.53, Cu^{2+} 浓度从 0.46 降至 0.03, Fe^{3+} 浓度从 0.38 降为 0.27。注意,循环次数并不代表通过次数,另外金属离子低至一定浓度后,去除效率会有所下降。

Sample	Total Metal conc. in solution, ppb	23Na (CP)	24Mg (CP)	27Al (CP)	39K (CP)	40Ca (CP)	52Cr (CP)	55Mn (CP)	56Fe (CP)	59Co (CP)	60Ni (CP)	63Cu (CP)	47Ti (KEDS)	51V (KEDS)	66Zn (KEDS)	208Pb (KEDS)
Raw	654.29	626.00	0.63	0.76	8.20	6.60	2.61	0.30	4.70	0.01	2.08	1.31	0.72	0.03	0.33	0.01
1#	3.44	0.13	0.02	0.06	0.48	0.02	1.46	0.01	0.38	0.01	0.22	0.46	0.09	0.05	0.06	0.00
2#	2.27	0.03	0.01	0.11	0.02	0.21	0.53	0.01	0.27	0.01	0.01	0.03	0.58	0.07	0.37	0.01

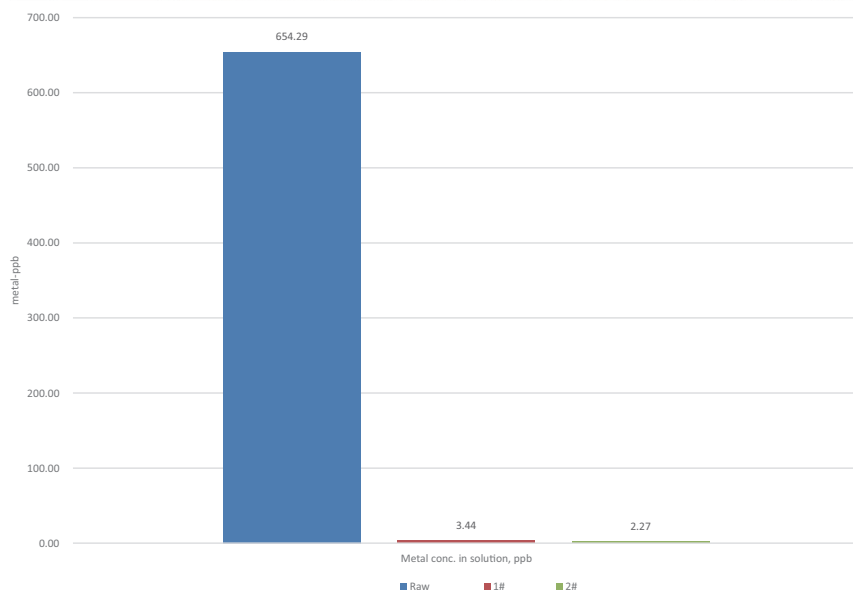


图 10 循环过滤原液，SCP 出液，APP 出液 ICP-MS 数据

从上述试验数据可以看出，SCP 强酸性阳离子交换树脂对于游离态的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 Al^{3+} 等金属离子具有

比较高的去除效率，而 APP 氨基磷酸螯合树脂则对于 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 以及 Zn^{4+} 等比较重的金属离子具有好的抓取效

果，两者可以结合使用，满足最终对于所有金属离子的要求，达到 ppt 级别的要求。

2 结论

一次通过测试考验的是纯化器的金属离子去除效率和稳定性，循环测试验证的是纯化器的极限脱除性能。从上述两个试验可以看出，对于数百 ppb 的金属离子，该高效离子纯化器一次通过就可以降至低个位数 ppb 的浓度要求，连续循环模式下，最终金属离子可以降低至数百甚至数十 ppt 级别。

纯化器 MIP 采用特殊的树脂固化技术，大大改善了离子交换过程中的扩散行为，提高了离子交换效率，满足 ppt 级别的金属离子去除要求，为半导体更高制程开拓了一条去除金属离子的路径，目前已广泛地应用于各种光刻胶溶剂，比如 PGMEA/PGME、光刻胶树脂以及部分光刻胶成品胶的纯化。



机械工业信息研究院



记录双碳背景下 工业企业的变革之路

用视频讲好工业故事



扫码看专题



视频号

