



フォトレジストの分析技術

～薄膜の化学構造解析を中心に～

2019年10月11日

株式会社東レリサーチセンター
技術開発企画部

萬 尚樹

本日の内容

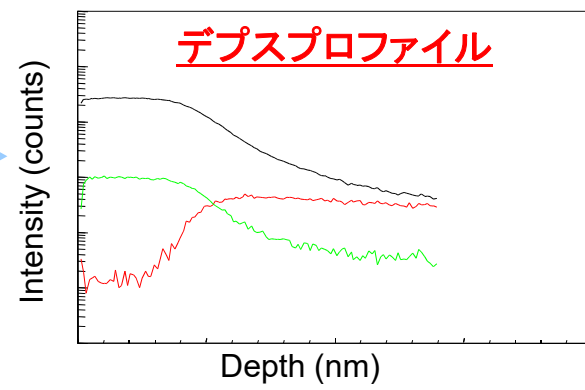
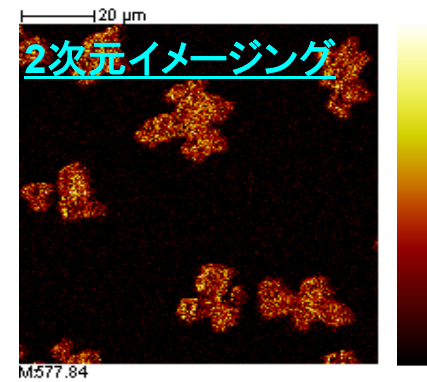
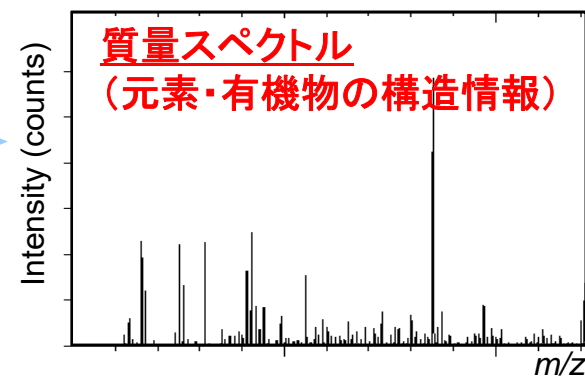
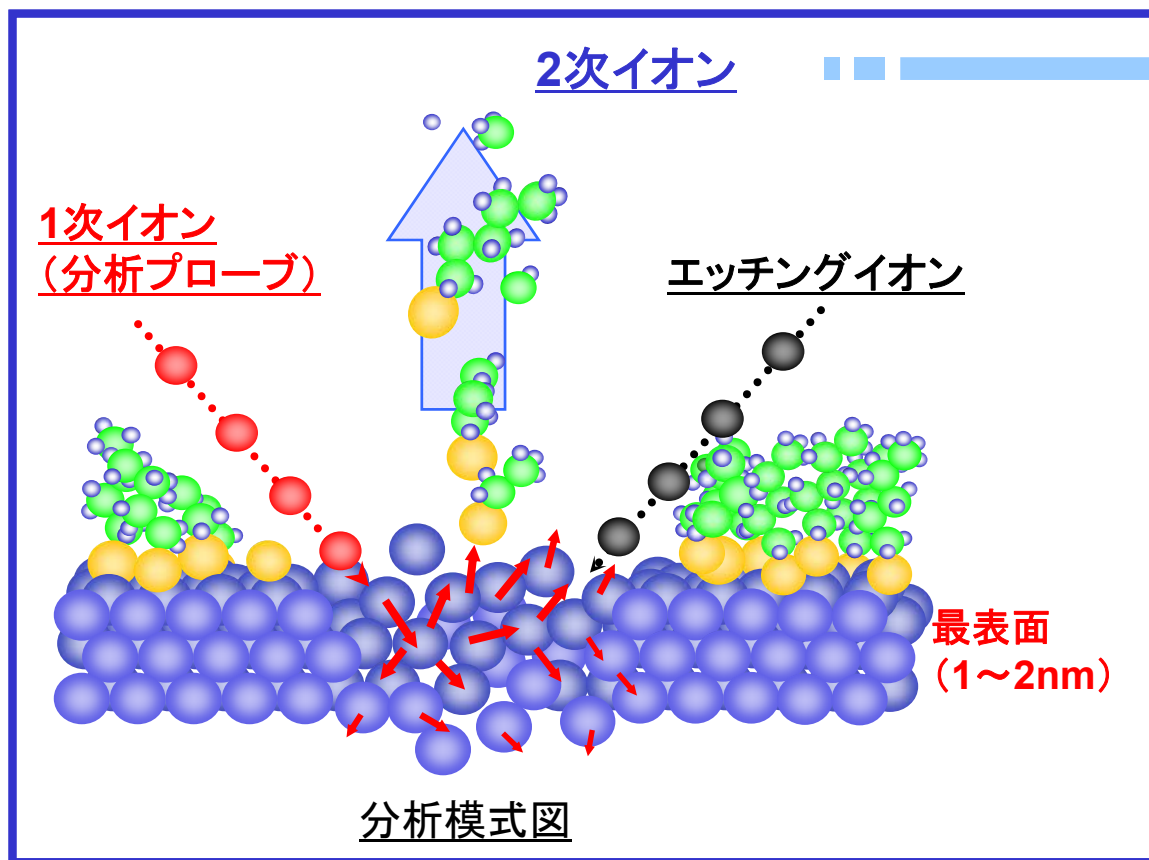
1. レジストに関する主な分析手法
2. GCIB-TOF-SIMSによるレジスト膜の深さ方向
 - ・GCIB-TOF-SIMSの原理・特徴
 - ・露光、PEBによるレジストの変化
 - ・レジストの詳細な反応挙動解析
 - ・酸の拡散速度と脱保護率の可視化
3. マイクロGPC & 熱分解GC/MSによる現像境界領域の解析
4. (最新技術)LESA-NanoESI-MSによる表面分析

フォトレジストに関する主な分析手法

分析内容	分析手法
レジスト組成、残留溶媒分析、分子量分布	NMR、熱分解GC/MS、GPC など
レジストポリマーの溶液物性	GPC-MALS-VISCO
レジスト中微量元素分析	ICP-MS
レジスト膜の構造・添加剤分布	GCIB/TOF-SIMS、 精密斜め切削/(TOF-SIMS, FT-IR)、 マイクロGPC
レジスト膜の反応機構	FT-IR、昇温GC/MS
レジストポリマーの融点・相転移温度	DSC
レジスト膜の形状、相分離	TEM
レジスト膜の発生ガス	TG/MS、熱脱離GC/MS、イオンクロマトグラフィー
レジスト膜からの溶出(液浸)	LC/MS/MS
レジスト膜の硬さ	AFM、ナノインデンテーション

TOF-SIMSにより得られる情報

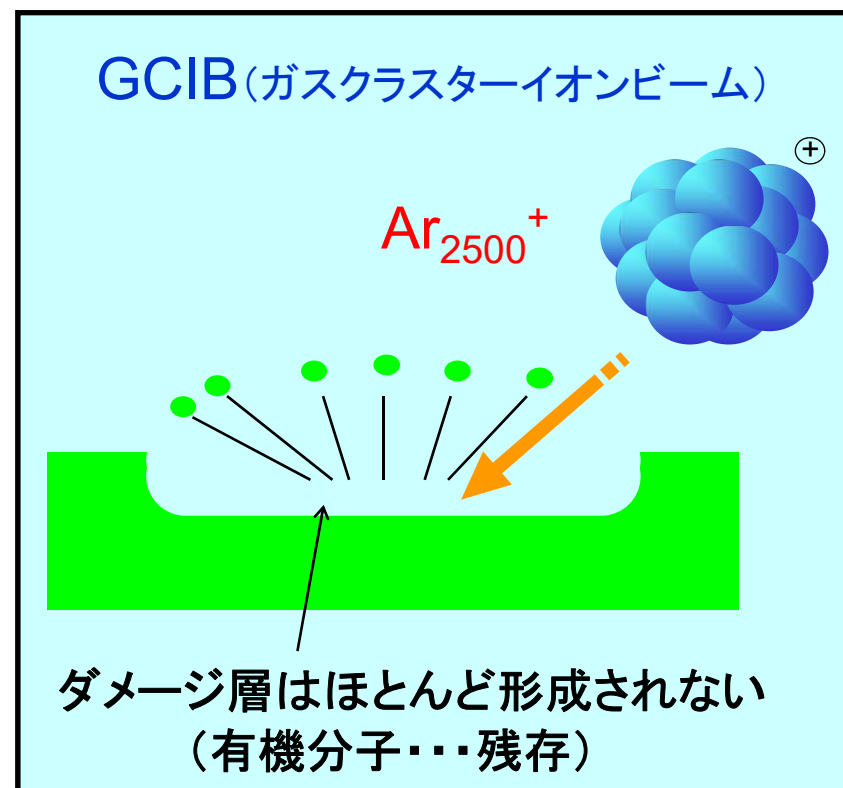
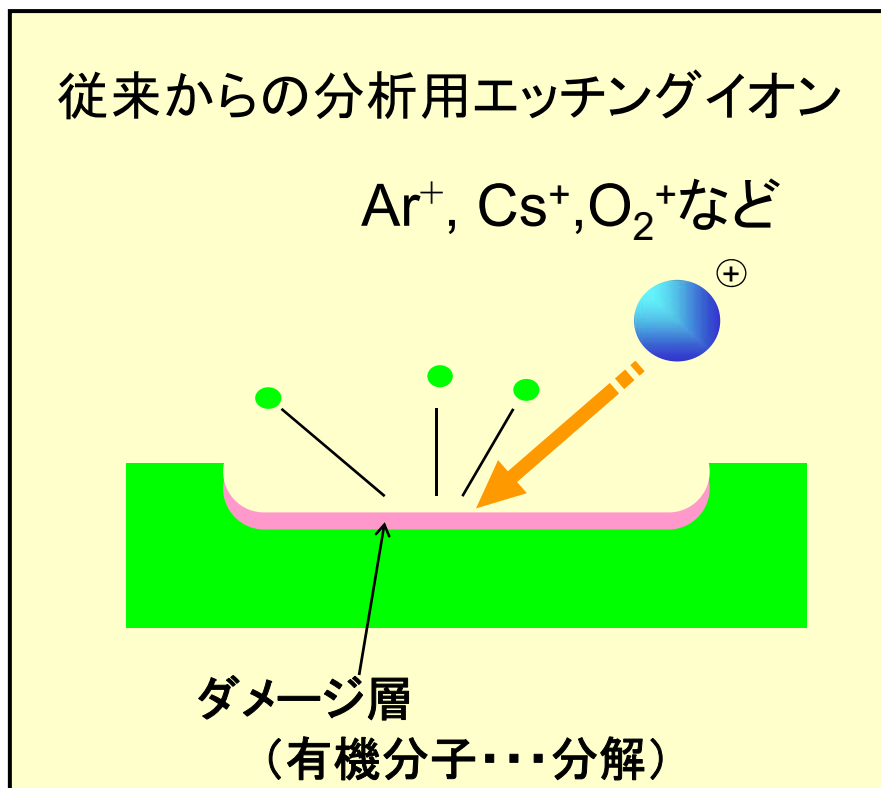
TOF-SIMS: 飛行時間型二次イオン質量分析法



・最表面の元素や有機物の組成分析・イメージング

・エッチングイオンを用いることで深さ方向分析が可能

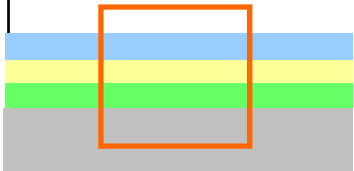
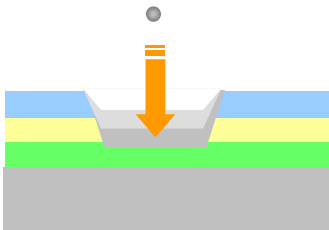
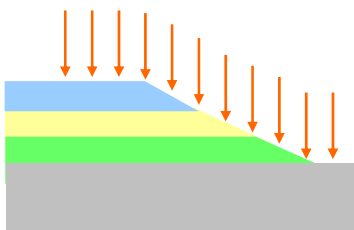
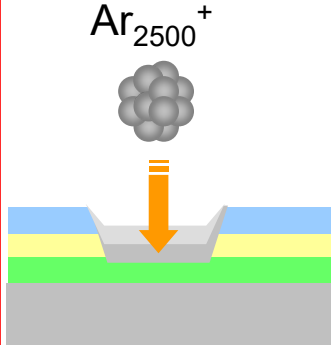
GCIB（ガスクラスターイオンビーム）の効果



	加速エネルギー	1原子あたりのエネルギー
Cs^+	0.5~2 keV	500~2000 eV/atom
C_{60}^+	10~20 keV	160~330 eV/atom
GCIB (Ar_{2500}^+)	2.5~20 keV	1~8 eV/atom

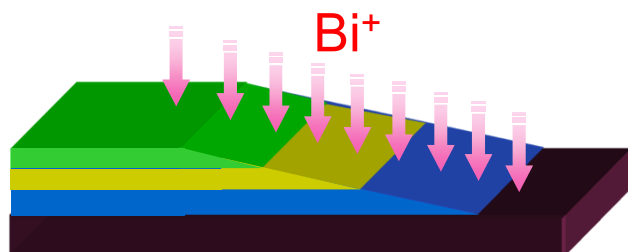
GCIBで低ダメージなエッチング面 → 表面分析と組合せで有機分子の深さ分析可

薄膜の組成分布分析（GCIB/TOF-SIMSの位置づけ）

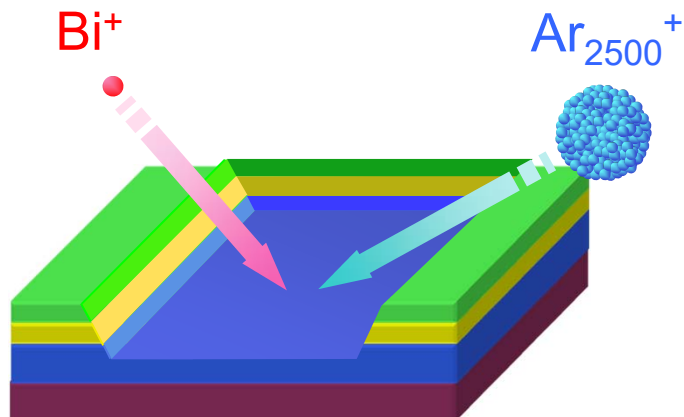
	断面イメージング	イオンエッチング使用	精密斜め切削+表面分析	GCIB+表面分析
具体例	TOF-SIMS、EPMAなどの断面イメージング	Dynamic SIMS、TOF-SIMSデプス	精密斜め切削TOF-SIMS分析	GCIB/TOF-SIMS
分析模式図	断面作成後、断面からのマッピング 	Cs ⁺ , O ₂ ⁺ など 	物理的な傾斜面作製→ライン分析 	Ar ₂₅₀₀ ⁺ 
有機分子の化学構造情報	○(TOF-SIMSの場合(以下も))	×	○	○
深さ分解能	×(μmオーダー)	○(nmオーダー)	○(nmオーダー)	○(nmオーダー)
深さ精度	○	○	△	○

精密斜め切削法／TOF-SIMSとGCIB-TOF-SIMSの比較

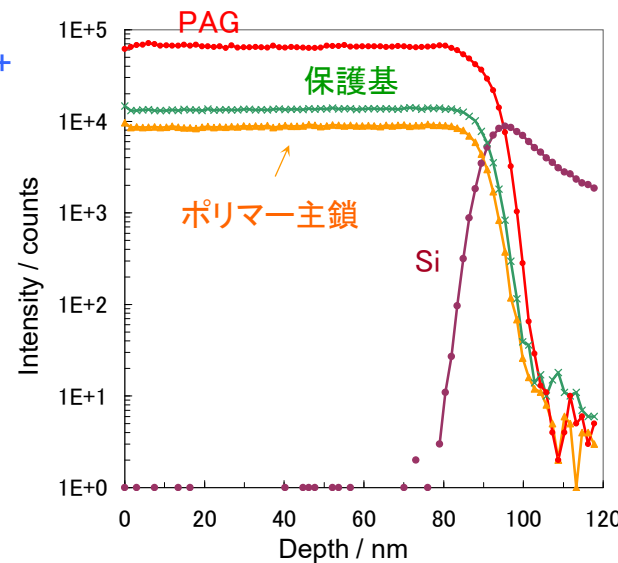
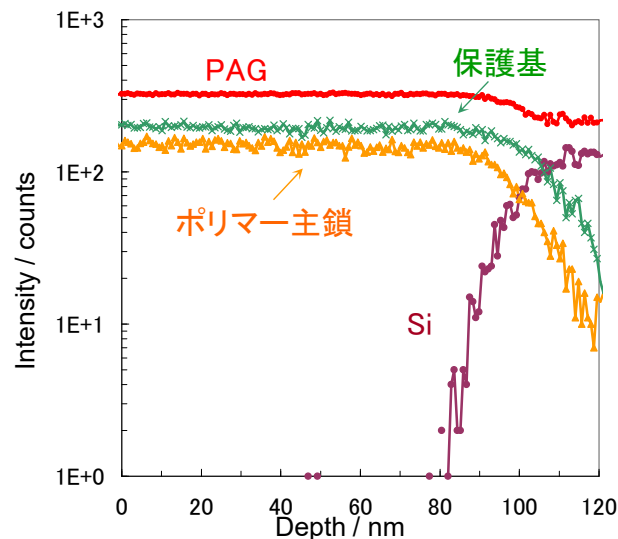
精密斜め切削法／TOF-SIMS



GCIB-TOF-SIMS



レジストのデプスプロファイル



長所

- ・エッチングダメージの心配はない。
- ・適用膜厚の範囲が広い。
- ・膜厚に対応した深さ換算が可能。

短所

- ・切削では界面付近が欠落する場合があります。
- ・ピーク強度が弱い。
- ・切削による汚染の心配がある。

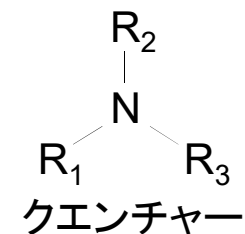
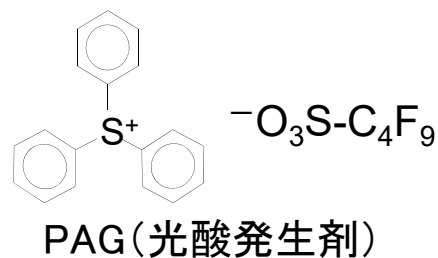
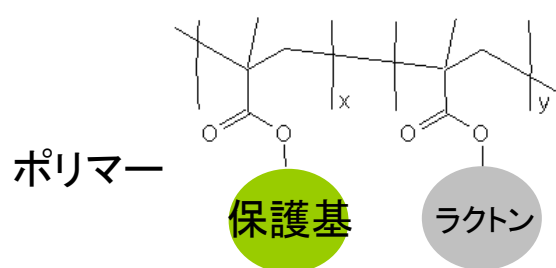
長所

- ・安定した測定が可能。
- ・界面まで測定可能。
- ・微妙な分布の差まで考察できる。

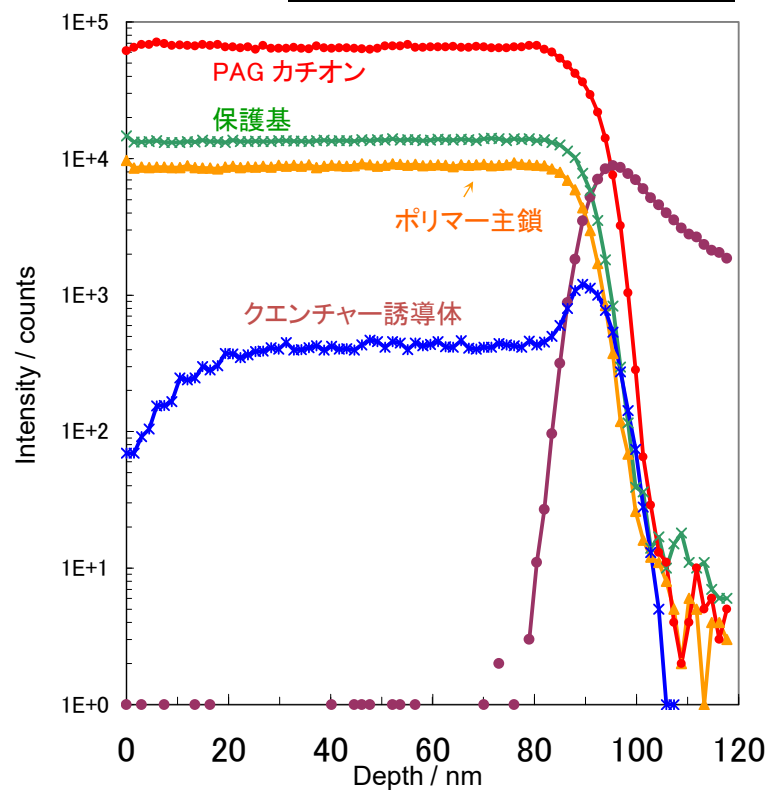
短所

- ・成分によってはダメージの心配がある。
- ・材料によりエッチングレートが大きく異なる。
- ・無機物との混合系は測定困難。

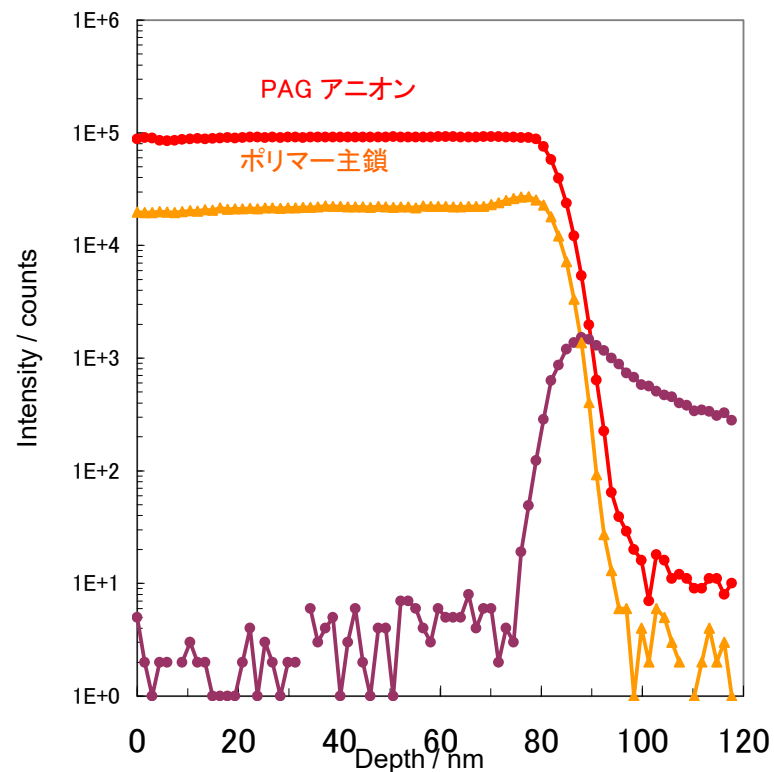
露光前（レジスト塗布後）のデプスプロファイル



露光前(正2次イオン)

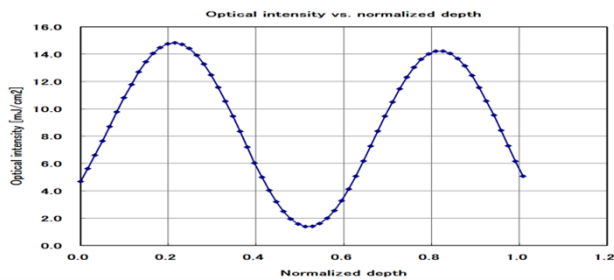
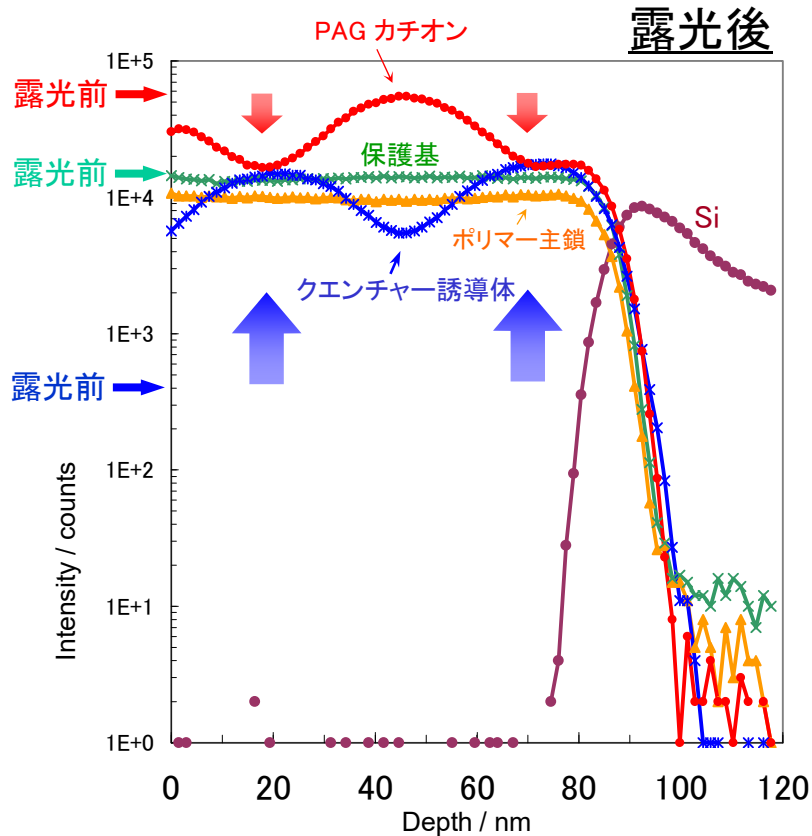


露光前(負2次イオン)



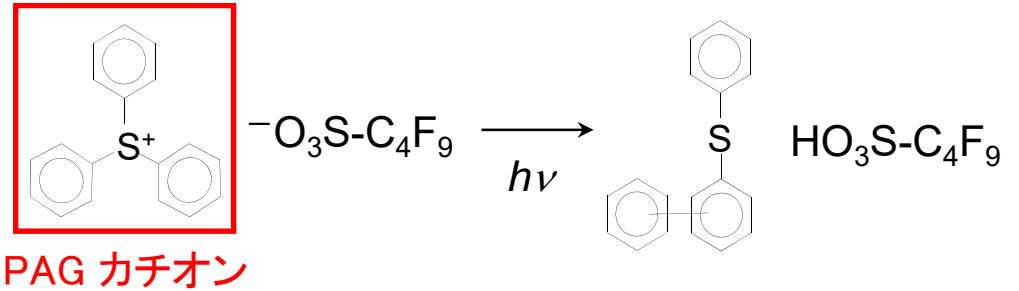
[JSR株式会社との共同研究]

露光によるPAGとクエンチャーの反応挙動

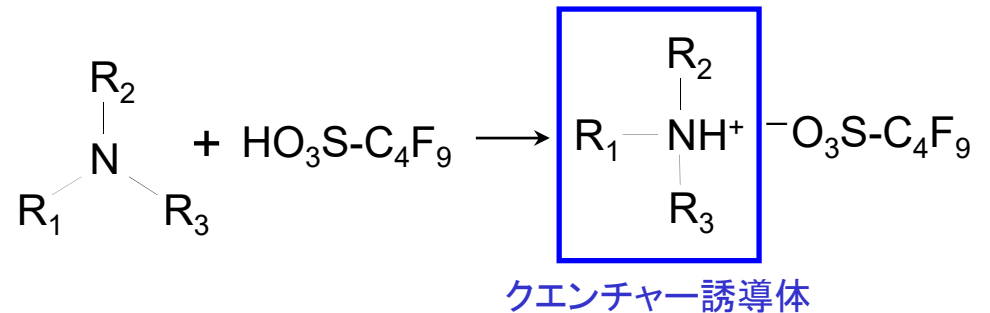


PROLITH による光強度シミュレーション

PAGの反応(酸発生)



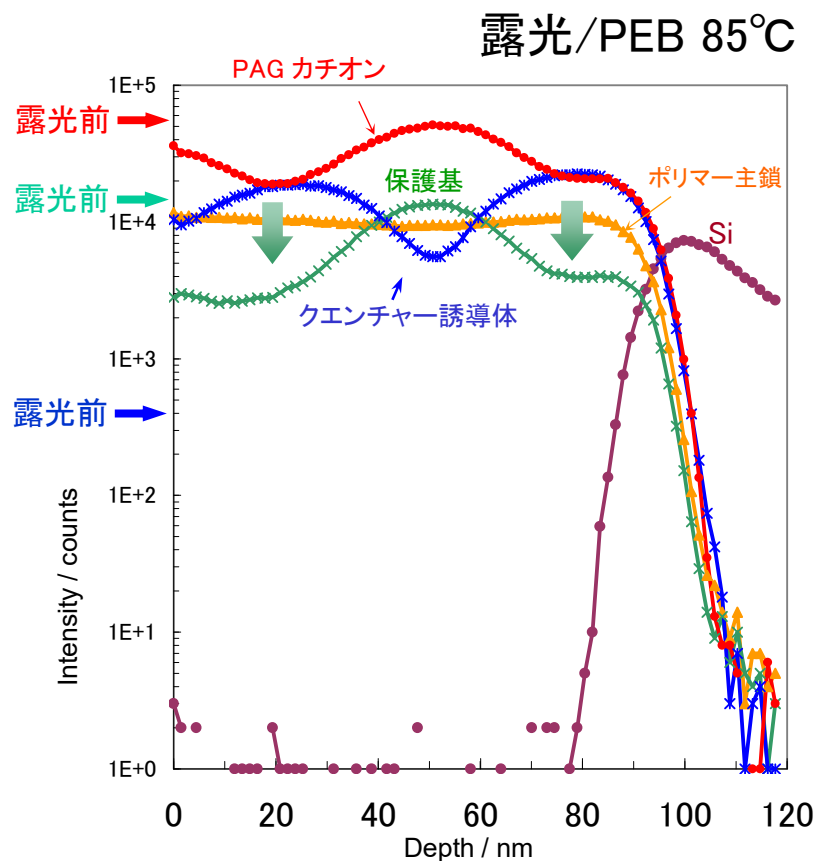
クエンチャーの反応(酸消滅)



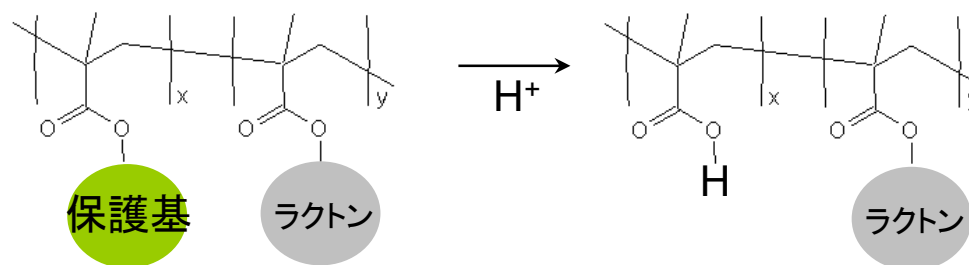
- ・Si基板での光の反射によって生じる強度分布(定在波)に対応して、PAGカチオンの減少とクエンチャー誘導体の生成が認められた。
- ・クエンチャー誘導体の分布 \approx 酸の分布

[JSR株式会社との共同研究]

PEB (Post Exposure Bake) によるポリマーの反応挙動



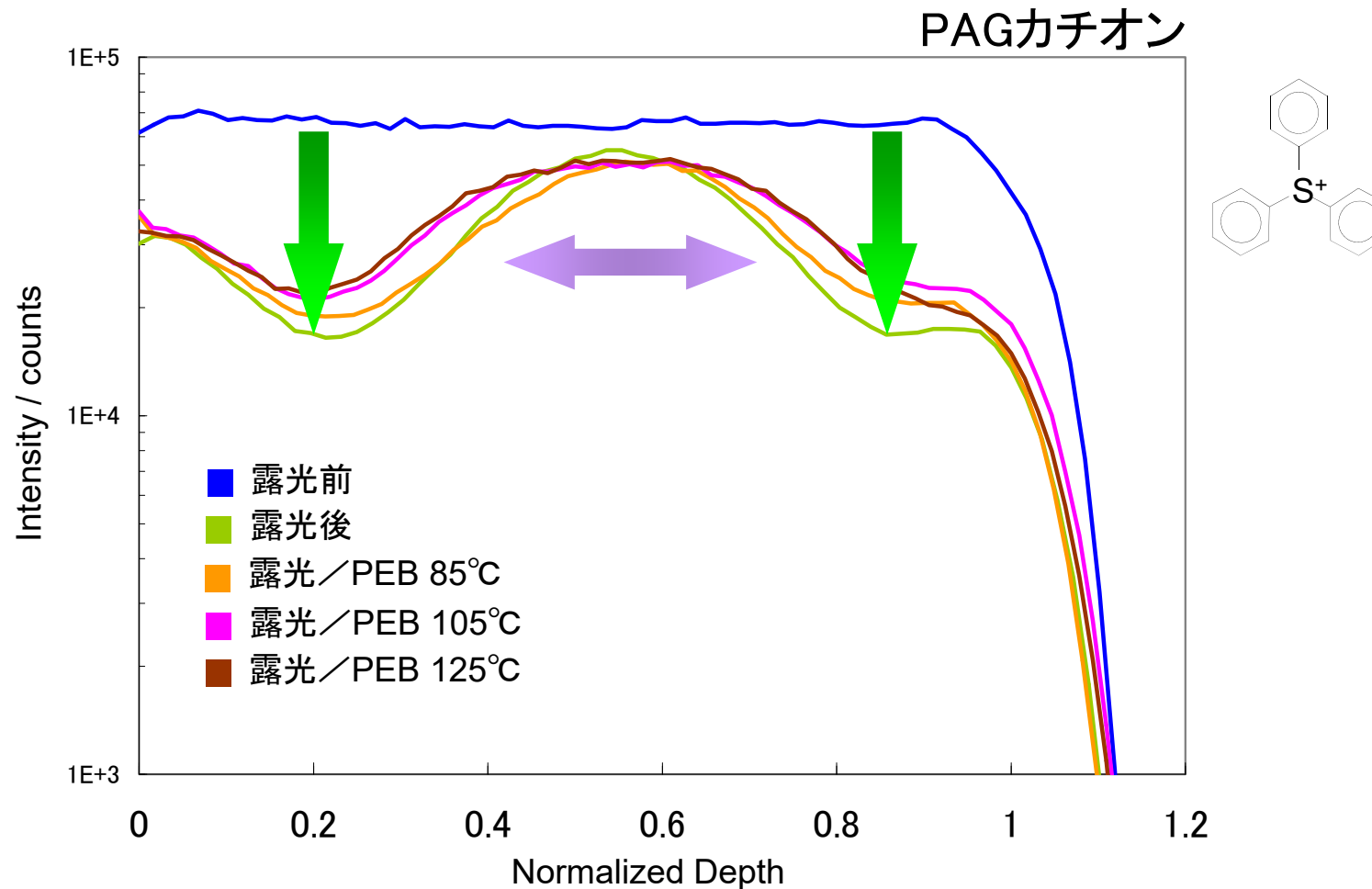
ポリマーの反応(脱保護)



・PEB(Post Exposure Bake)により、酸が発生している部分でポリマーの脱保護反応が進行した。

[JSR株式会社との共同研究]

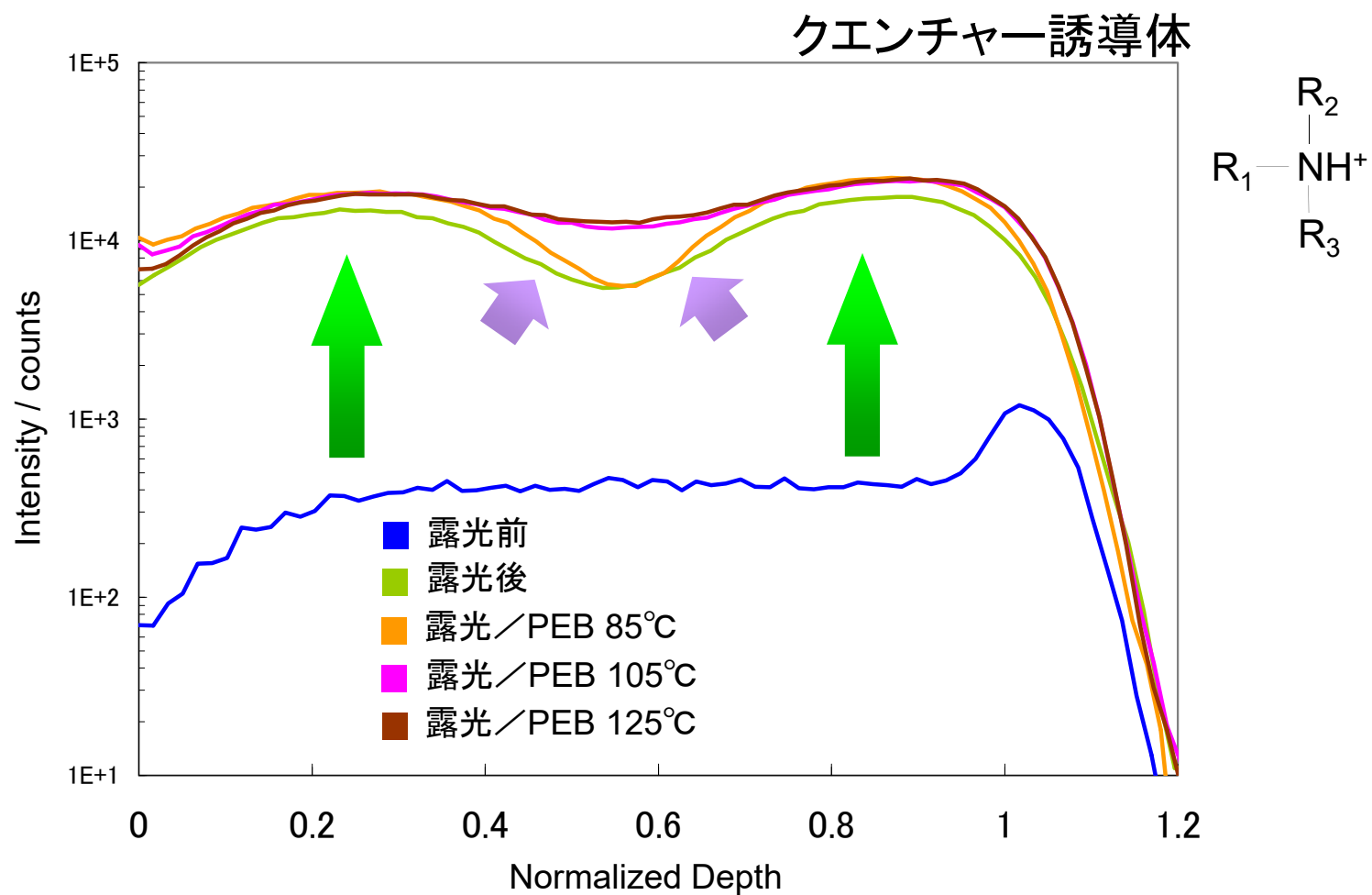
プロセスにともなうPAGカチオンの段階的な変化



- ・PAGの反応(酸の発生)は露光のみで起こっている。
- ・PAG(カチオン)はPEBによりわずかに拡散している。

[JSR株式会社との共同研究]

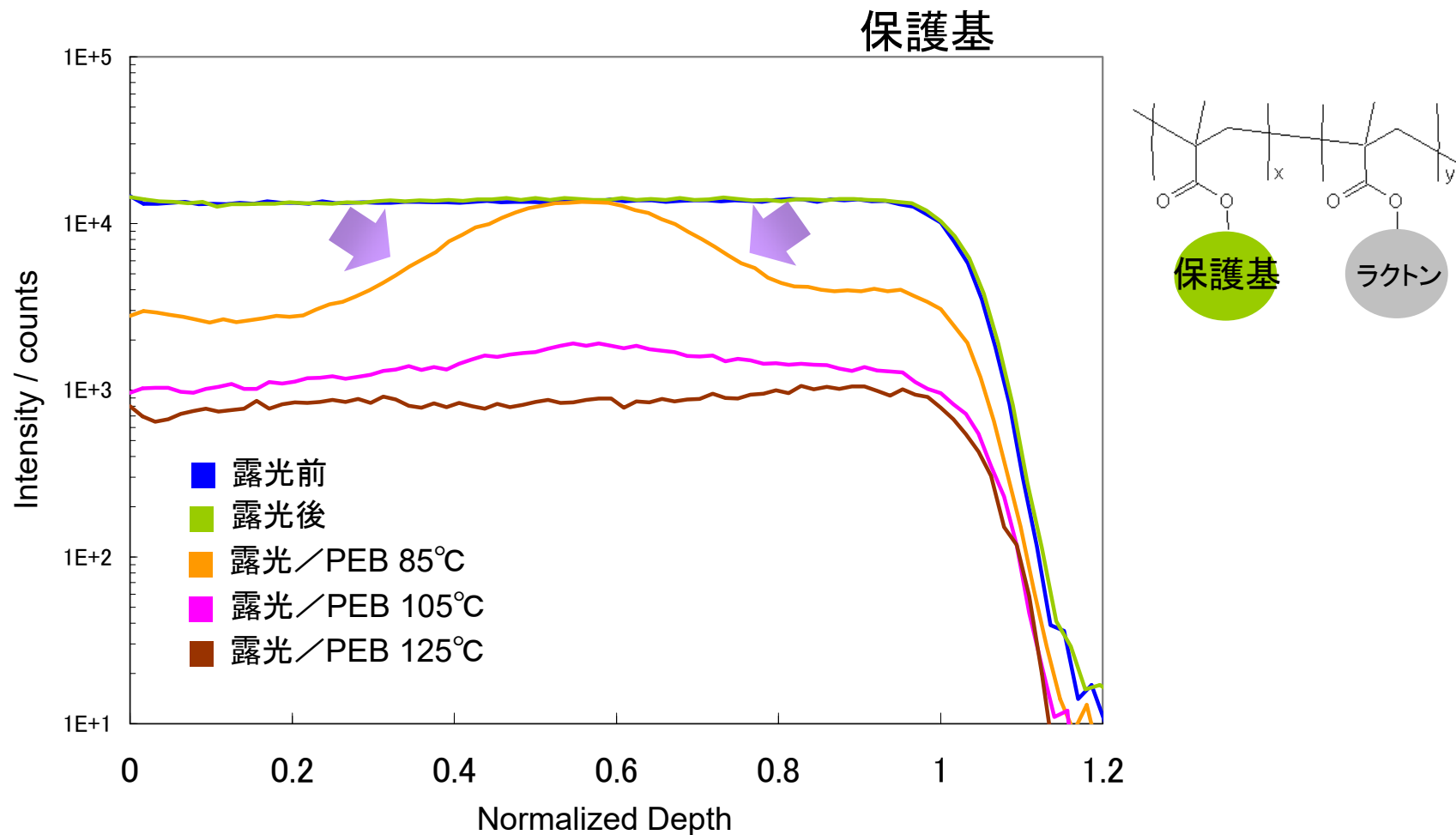
プロセスにともなうクエンチャーの段階的な変化



- ・クエンチャーは酸の発生により敏感に反応する。
- ・酸はPEBにより大きく拡散していることを表している。

[JSR株式会社との共同研究]

プロセスにともなうポリマーの段階的な変化

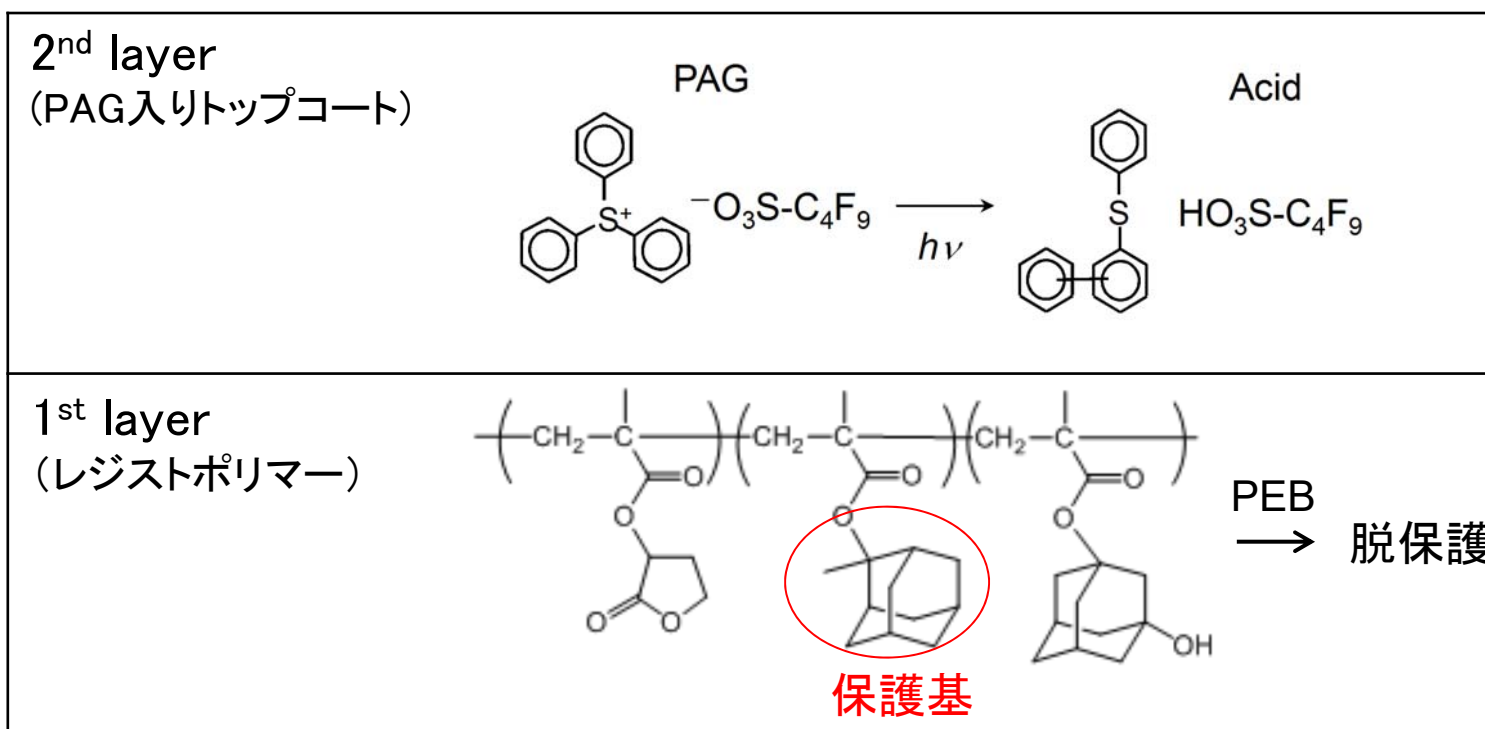
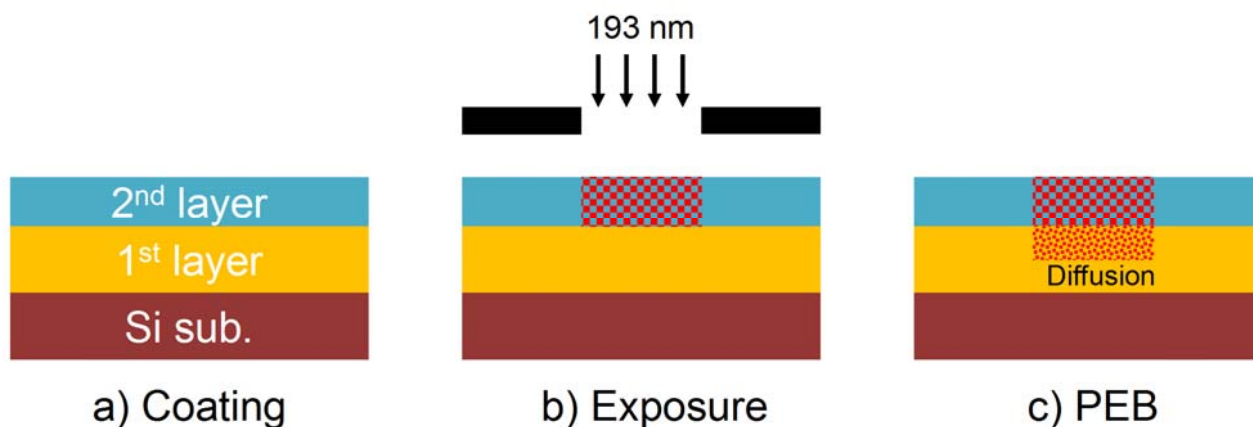


- ・脱保護反応は露光では起こっていない。
- ・PEBにより、酸の拡散とともに全体的に反応が進行していく。

[JSR株式会社との共同研究]

レジスト中における酸の拡散挙動の解析

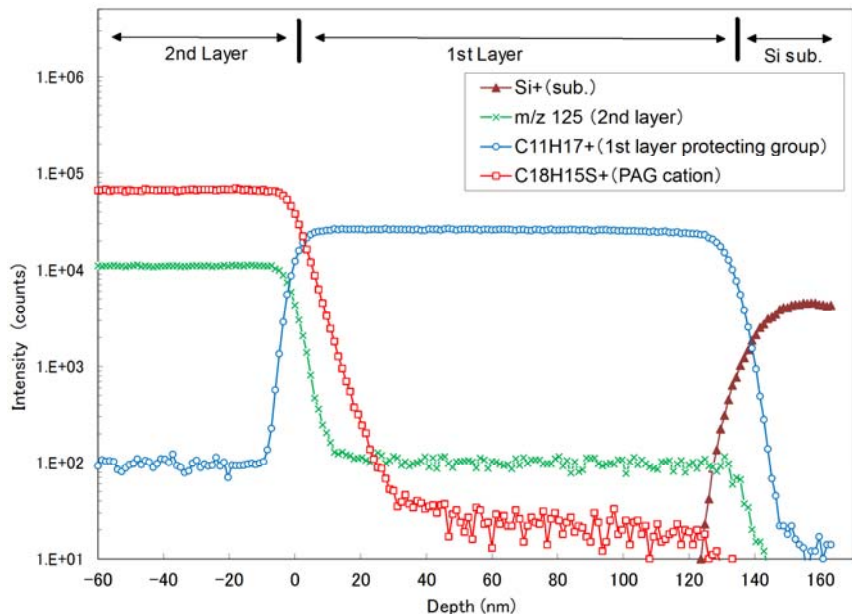
トップコート法



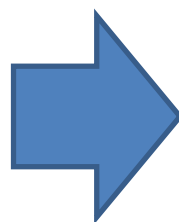
[リソテックジャパン株式会社との共同研究]

「露光+PEB」 前後での組成の分布

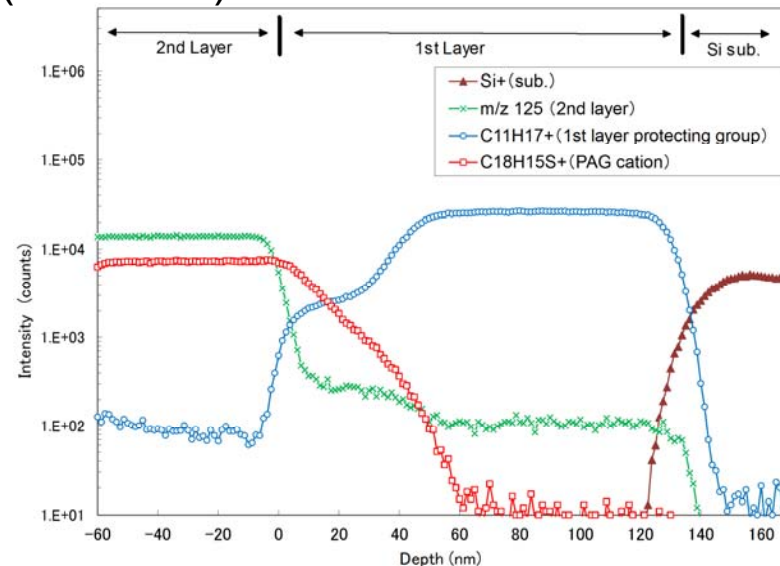
未露光



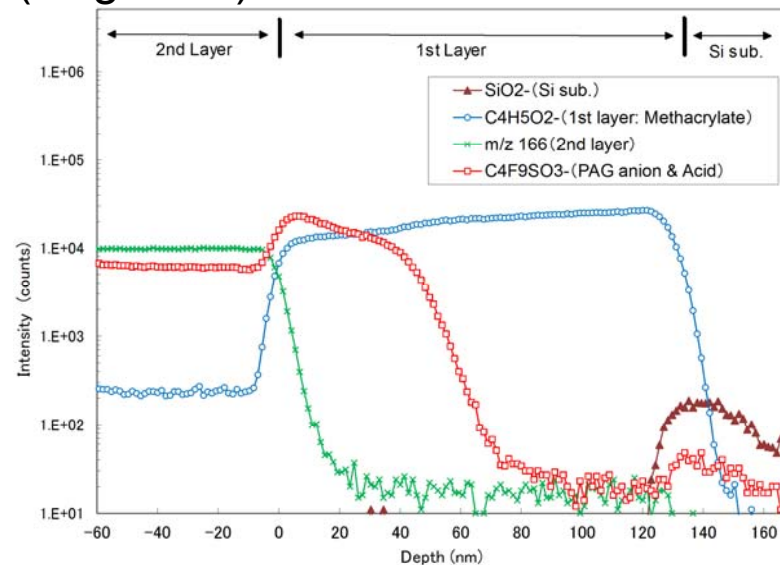
露光
+PEB (130°C)



(Pos. ions)



(Neg. ions)



・1st/2nd layer界面の遷移領域は約5nm = 深さ分解能

・ $C_4F_9SO_3^-$ (PAG アニオン & 酸)の拡散長は $C_{18}H_{15}S^+$ (PAG カチオン)と異なる。

・脱保護領域は約55 nm。

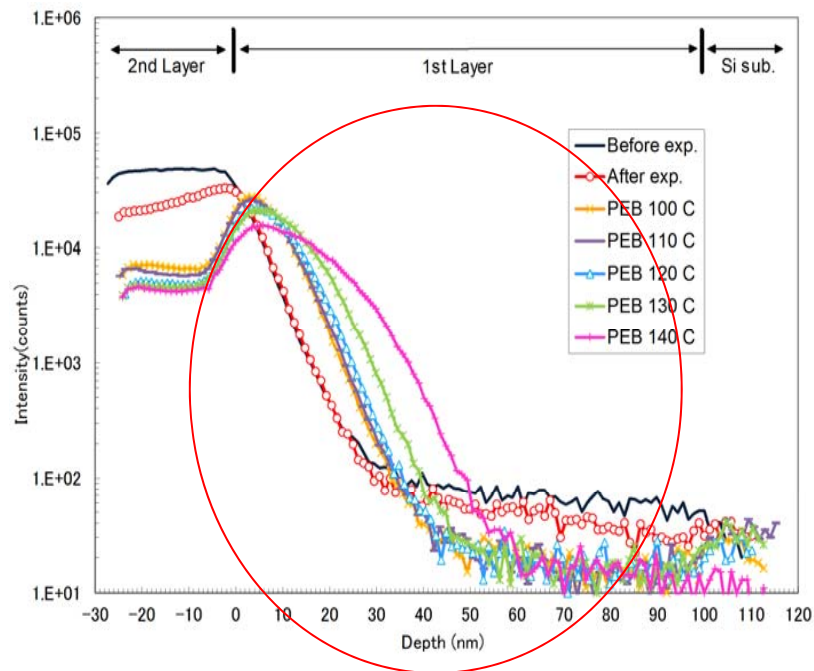
・このサンプルを現像した場合の1st layerの減少は約45 nm。

→ 深さ45 nmでの脱保護率は47 % (現像の下限)と見積られる。

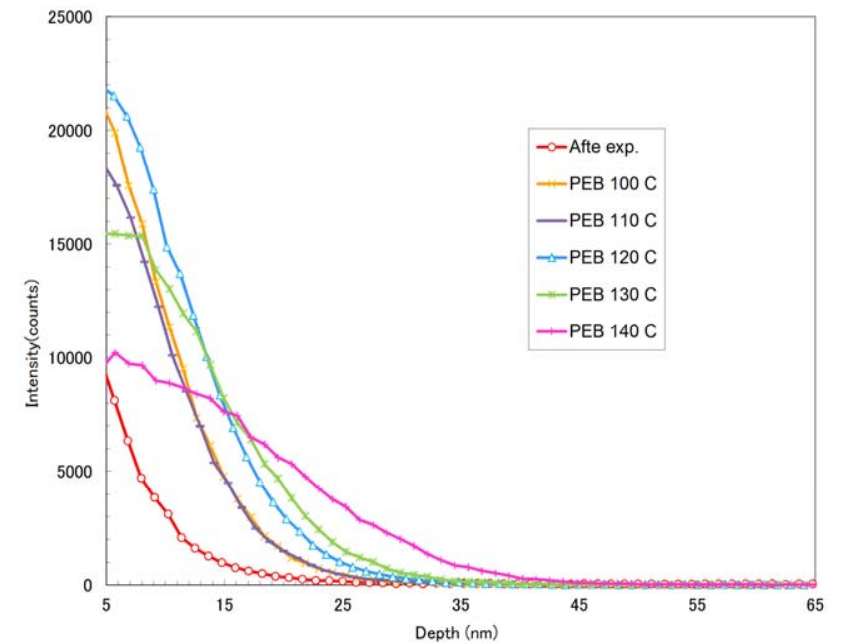
[リソテックジャパン株式会社との共同研究]

PEBによる酸の拡散挙動

$C_4F_9SO_3^-$ (PAG アニオン&酸) の分布



1st Layer中の酸の分布

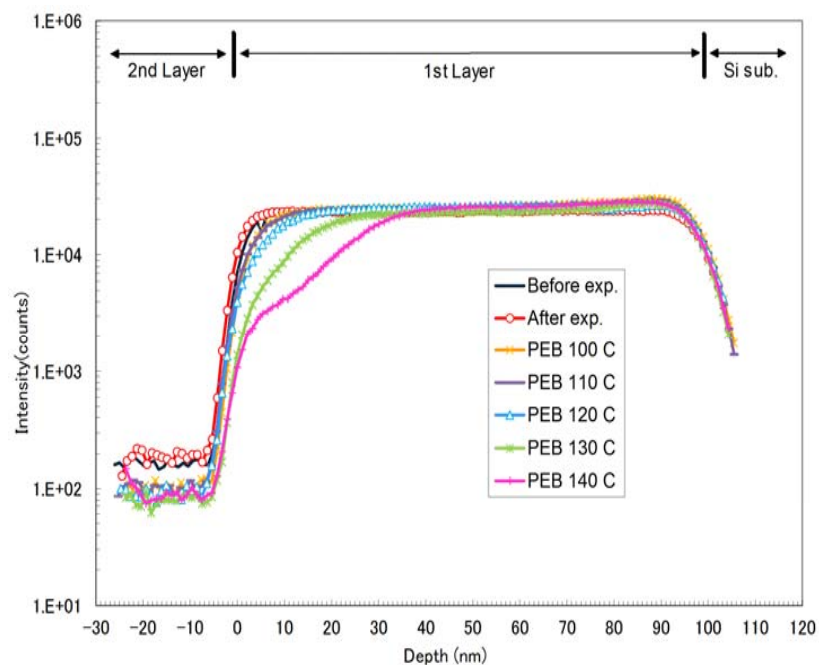


・ $C_4F_9SO_3^-$ (PAG アニオン & 酸)から $C_{18}H_{15}S^+$ (PAG カチオン)を差し引くことで酸の分布を可視化。

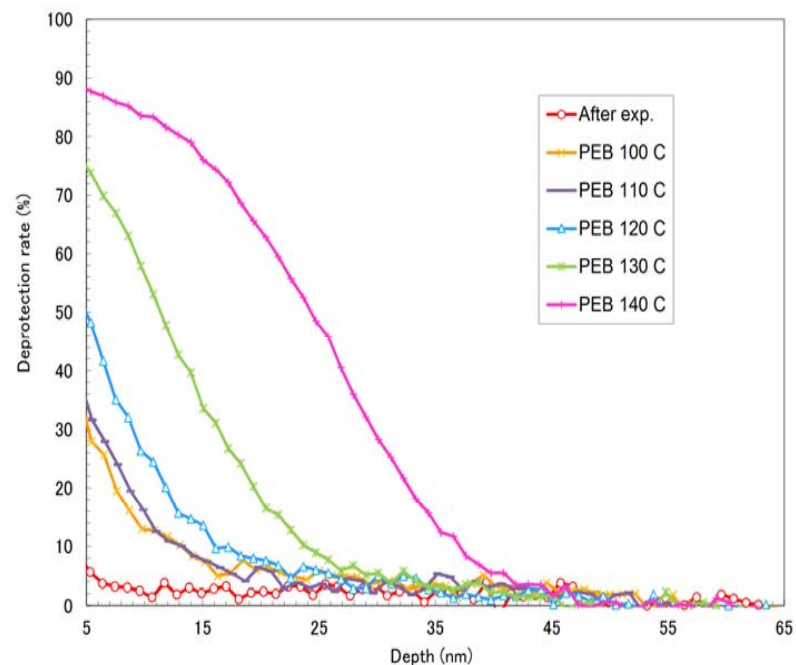
[リソテックジャパン株式会社との共同研究]

脱保護率の分布

$C_{11}H_{17}+$ (保護基 methyladamantane)の分布



1st Layer中の脱保護率の分布



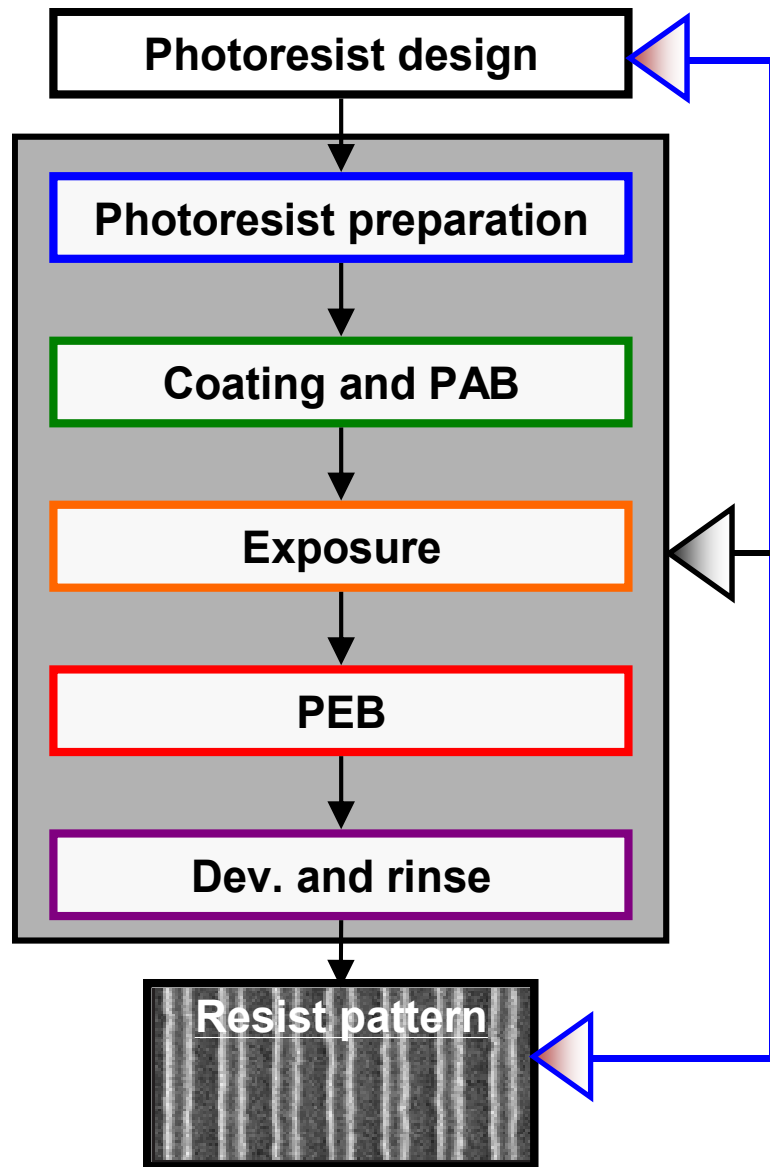
・脱保護率から現像時の現像厚みを推定することができる。

[リソテックジャパン株式会社との共同研究]

1. GCIB-TOF-SIMSにより、レジストの組成・化学構造の深さ方向分析が、精密斜め切削法/TOF-SIMSよりも精度良く行えるようになった。
2. 定在波による光の強度分布を利用することで、露光により酸が発生し、PEBにより酸が拡散、脱保護反応が進行する様子が捉えられた。
3. 酸の拡散速度と脱保護反応の相関が確認された。

レジストパターンの分析

<Lithography process>



半導体の更なる微細化のためには、**LWR**を制御することが極めて重要。

入出力のみ見ることができる。

「ブラックボックス」

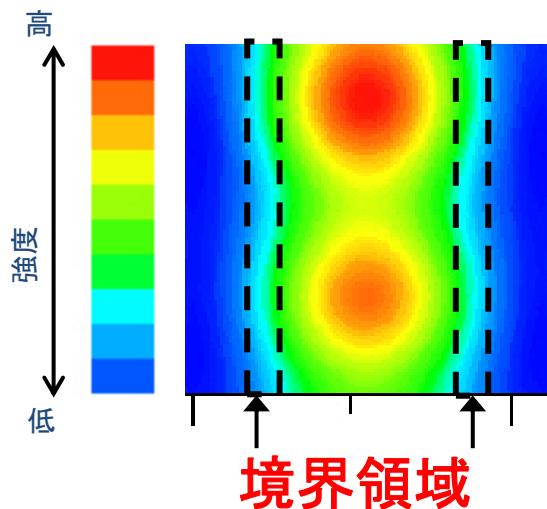
- ・LWRは何に由来するのか？
- ・LWRに影響する最も重要な工程は？
- ・根本原因をどのように分析して理解するか？

レジストパターンの分析により「ブラックボックス」を明らかに

[JSR株式会社との共同研究]

レジストパターンの境界領域の解析

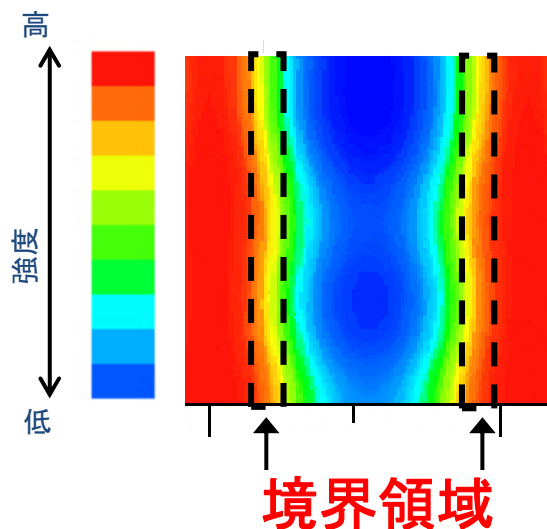
L/Sパターンの光強度



光学強度および未反応のポリマー濃度分布は、境界領域で劇的に変化している。



L/Sパターンにおける未反応のポリマー濃度分布

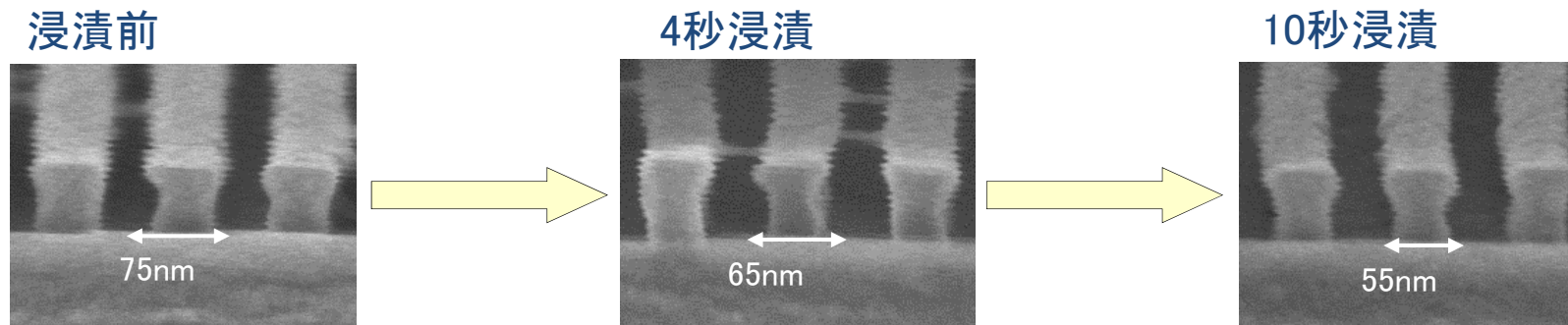


LWR形成の予測には、レジストパターンの境界領域におけるフォトレジストの化学構造を調べることが重要である。

[JSR株式会社との共同研究]

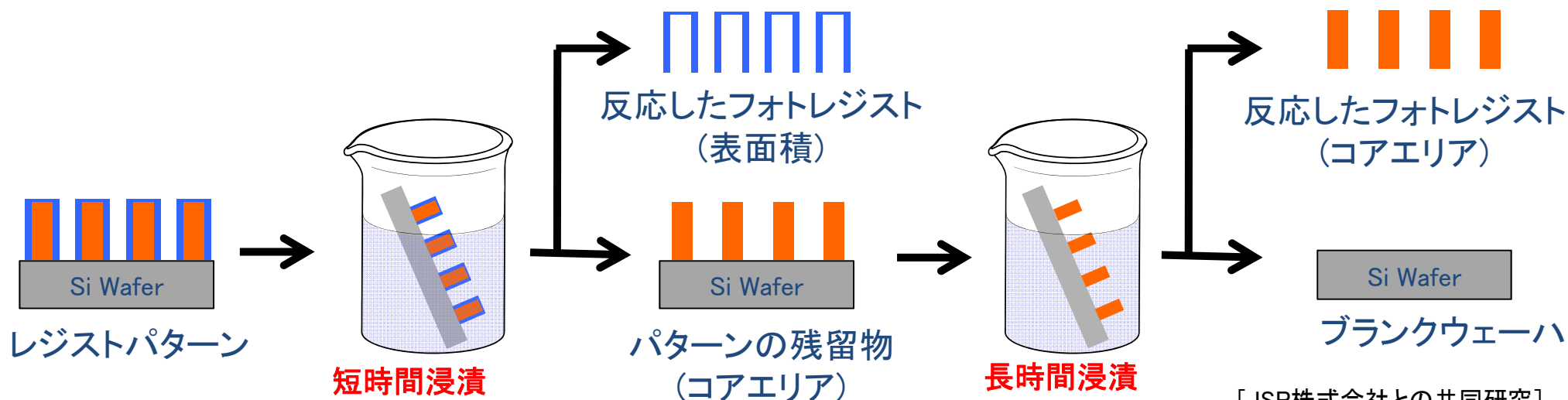
レジストパターンの境界領域をどのようにサンプリングするか？

酢酸n-ブチルによる短時間浸漬



レジストパターンは浸漬時間に依存して薄くなる。

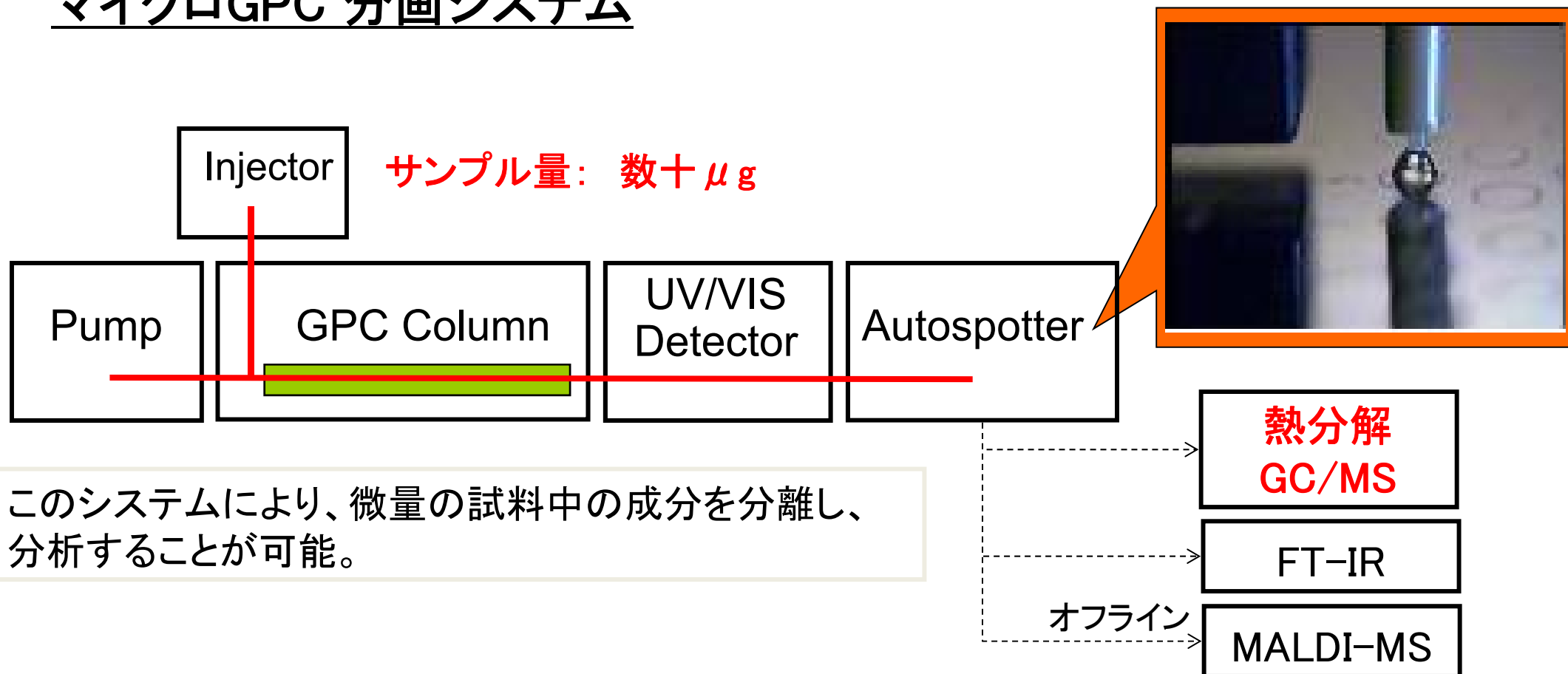
レジストパターンの表面およびコアの選択的収集



[JSR株式会社との共同研究]

採取した少量のサンプルの分析方法

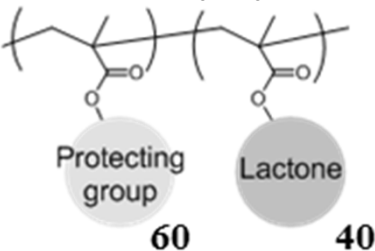
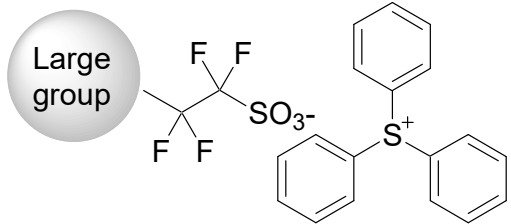
マイクロGPC 分画システム

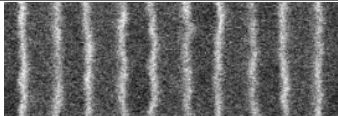
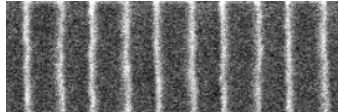
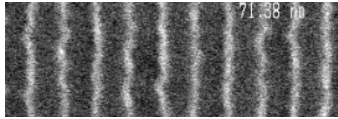


新しいサンプリング法とマイクロGPCと組み合わせた熱分解-GC/MSにより、レジストパターンの境界領域におけるレジスト成分の化学構造を分析。

[JSR株式会社との共同研究]

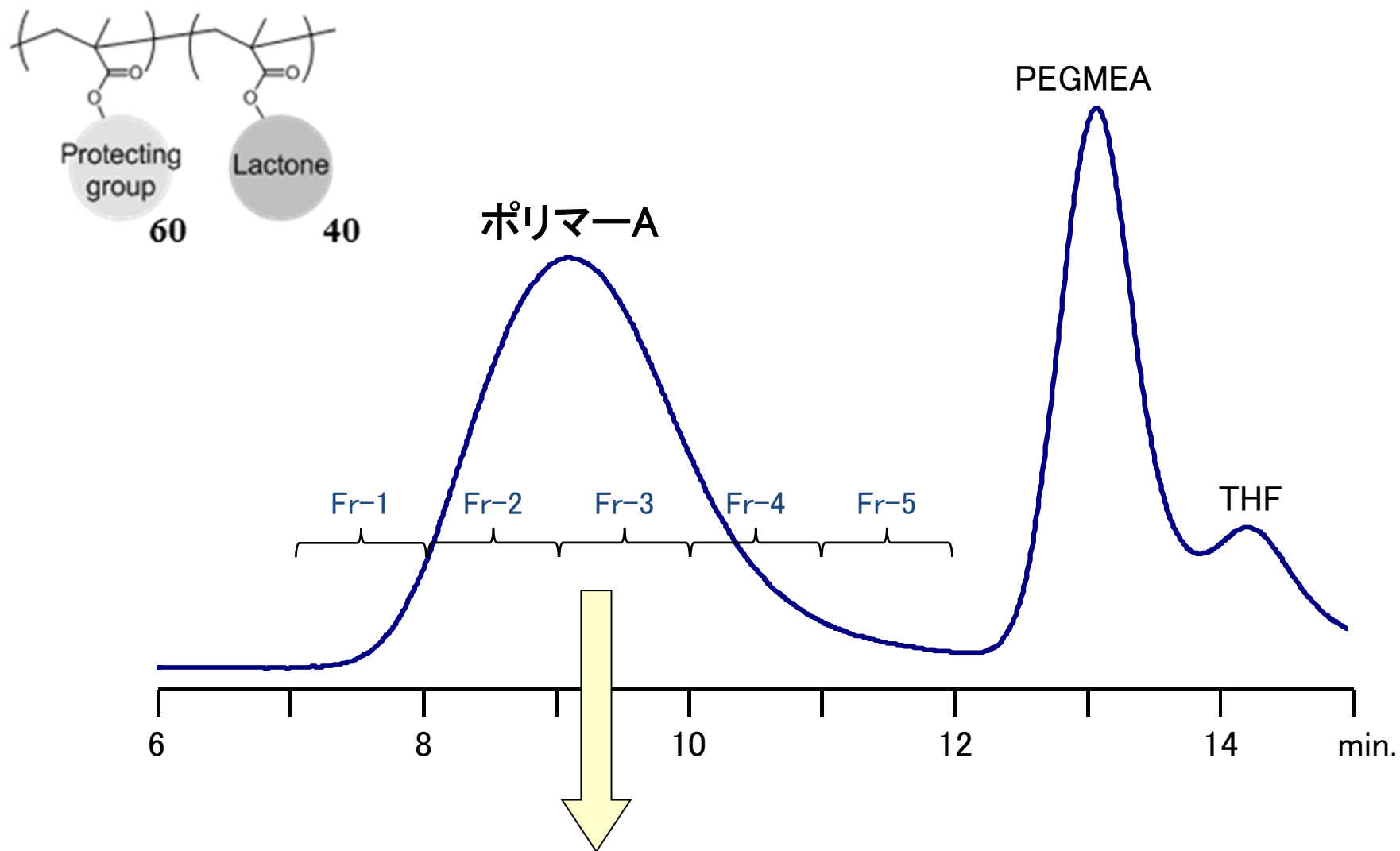
試料

Photoresist	Polymer	PAG	Solvent
Resist A	<p>Methacryl type A</p> 	<p>TPS type A</p> 	PEGMEA

Sample	PAB	Illumination	PEB	Lithographic performance at 70nmL/40nmS		SEM image
				Ecd [mJ/cm ²]	LWR [nm]	
A-1	100°C/ 60 seconds	Annular	105°C/ 60 seconds	15.5	7.0	
D-1		Dipole		16.0	5.0	
Q-1		Quadrupole		13.5	10.0	

[JSR株式会社との共同研究]

ポリマーAのマイクロGPC測定



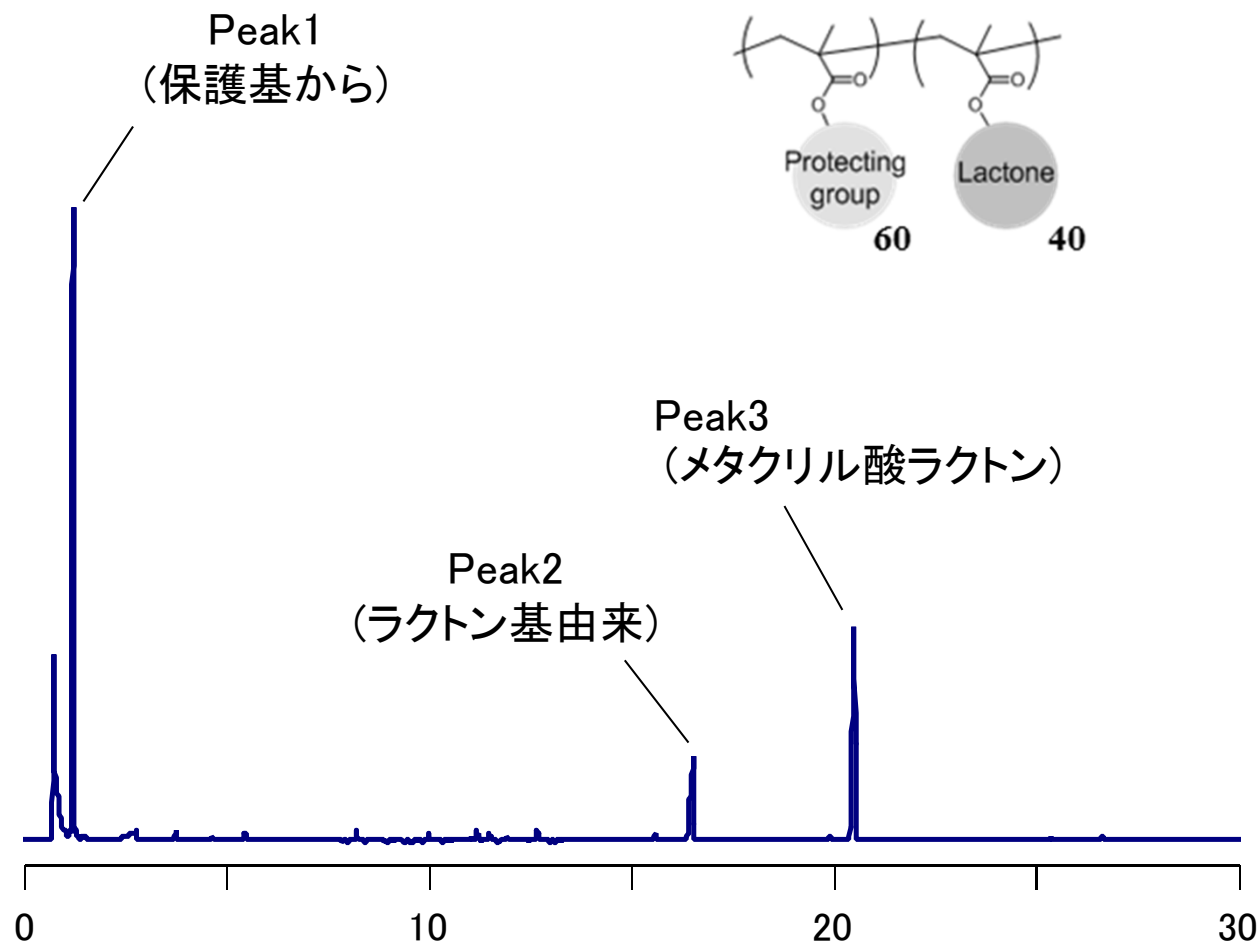
GPCフラクションの熱分解GC/MS測定を実施

[JSR株式会社との共同研究]

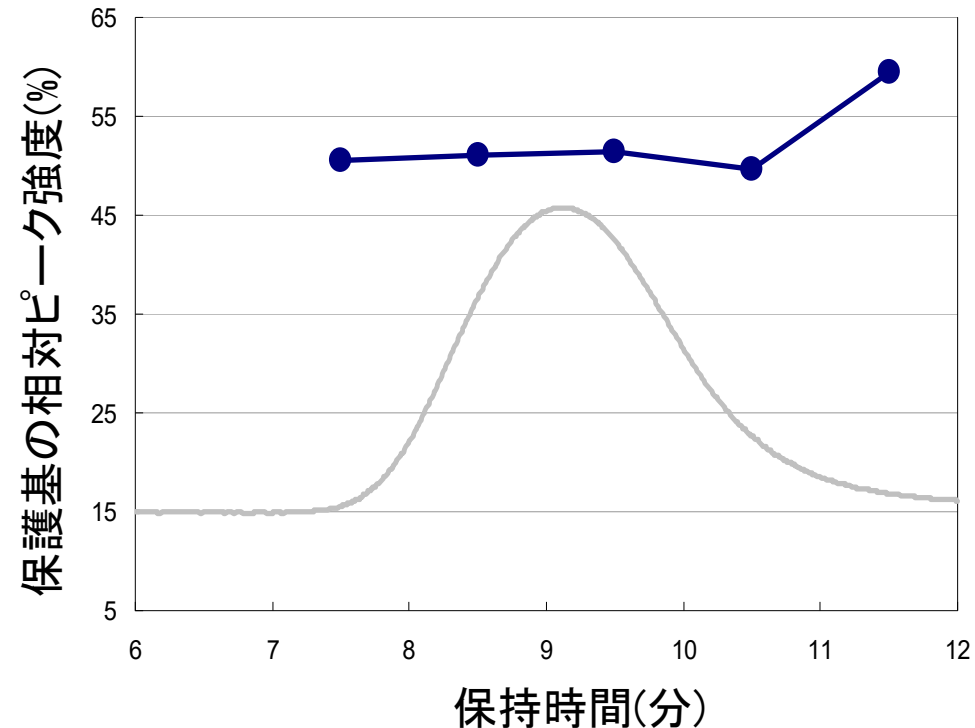
GPCフラクションの熱分解GC/MS測定

フラクション 2

クロマトグラム上に3つのピークが観察された。



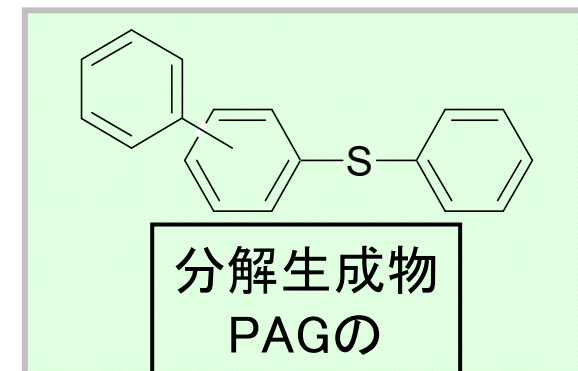
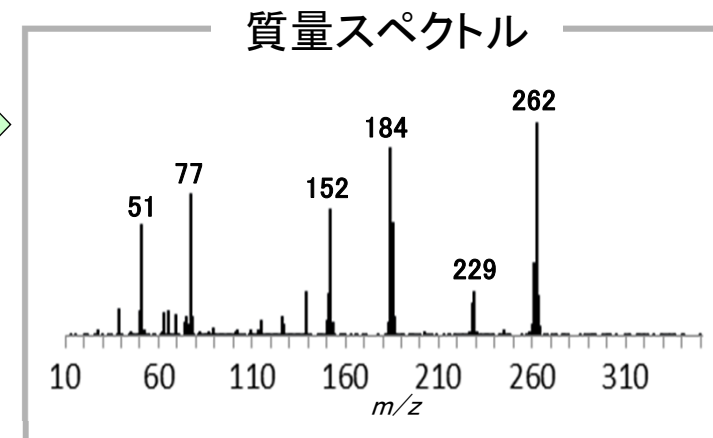
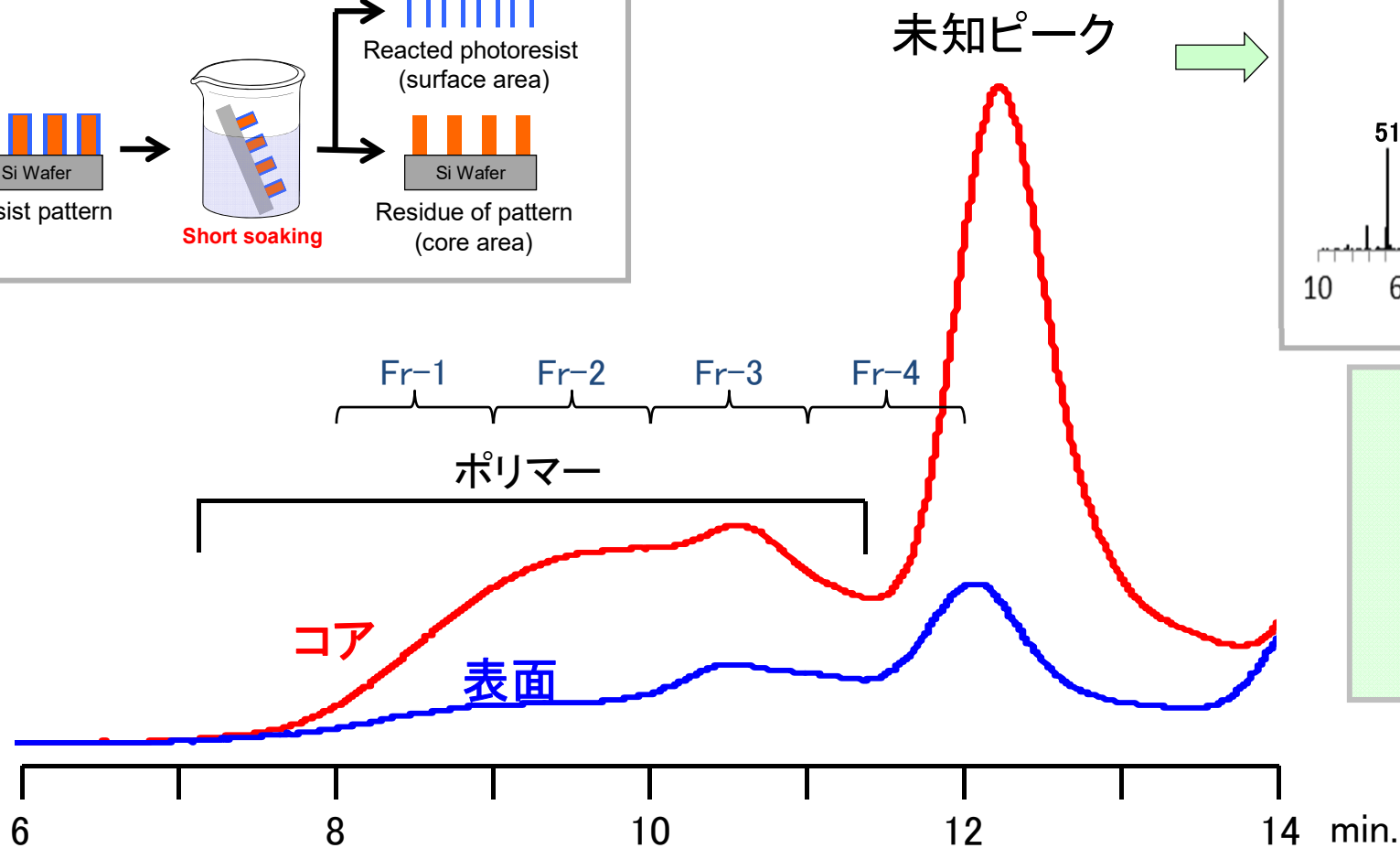
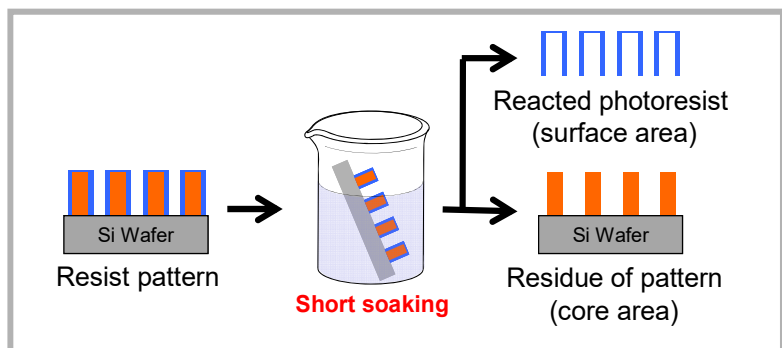
フラクション毎の保護基の強度



保護基の相対ピーク強度はほとんど一定であり、ポリマーの分子量とは無関係である。

[JSR株式会社との共同研究]

レジストパターンのマイクロGPC測定

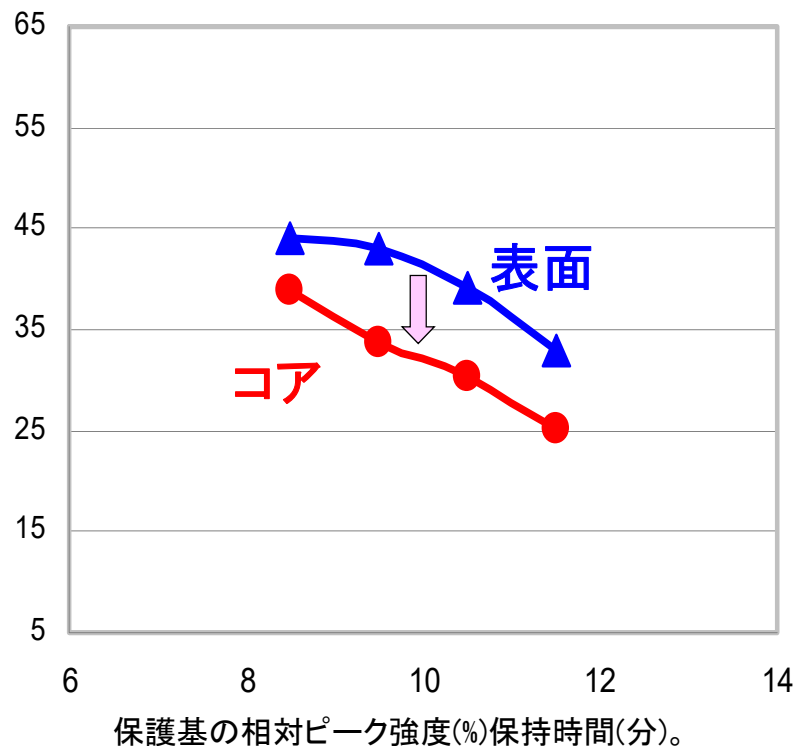


ポリマーのピーク強度： コア >> 表面

⇒ フラクションの熱分解GC/MS測定を実施

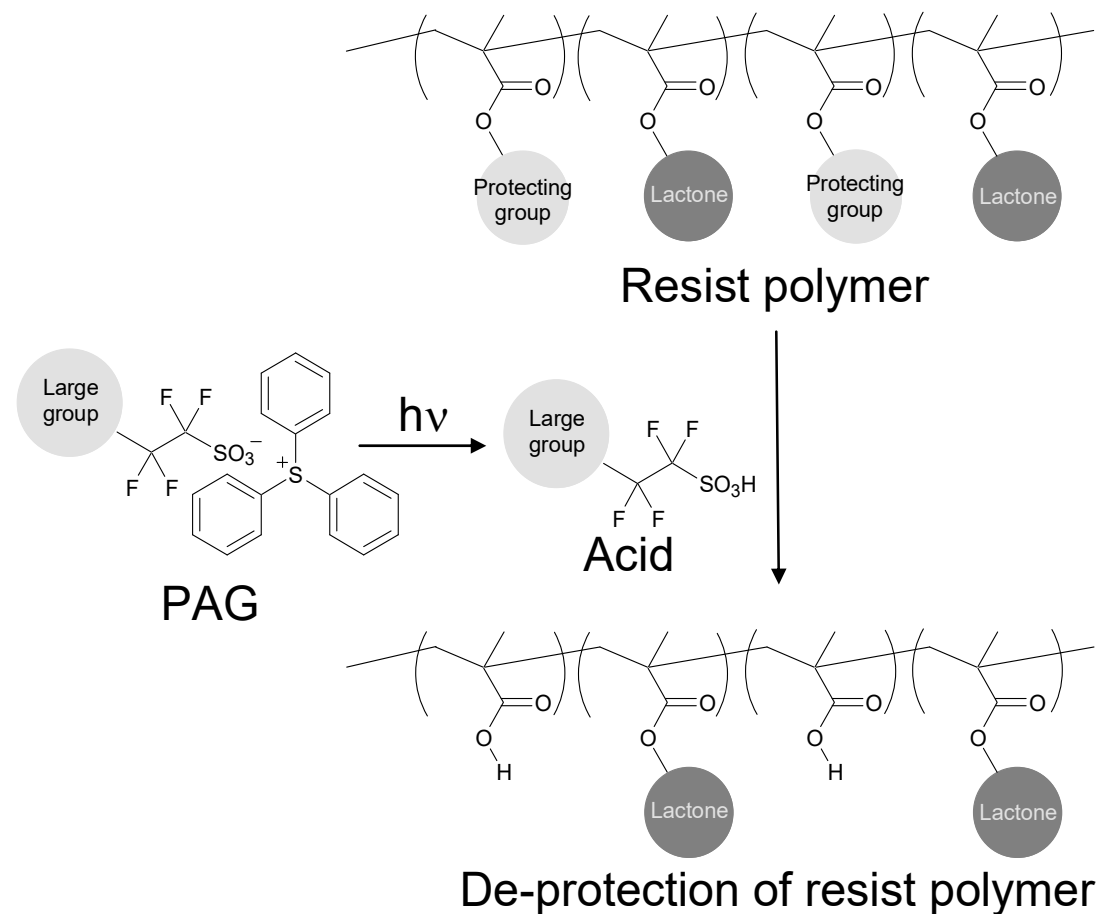
[JSR株式会社との共同研究]

レジストパターンの表面とコアの比較



保護基: 表面 > コア

レジストの反応機構

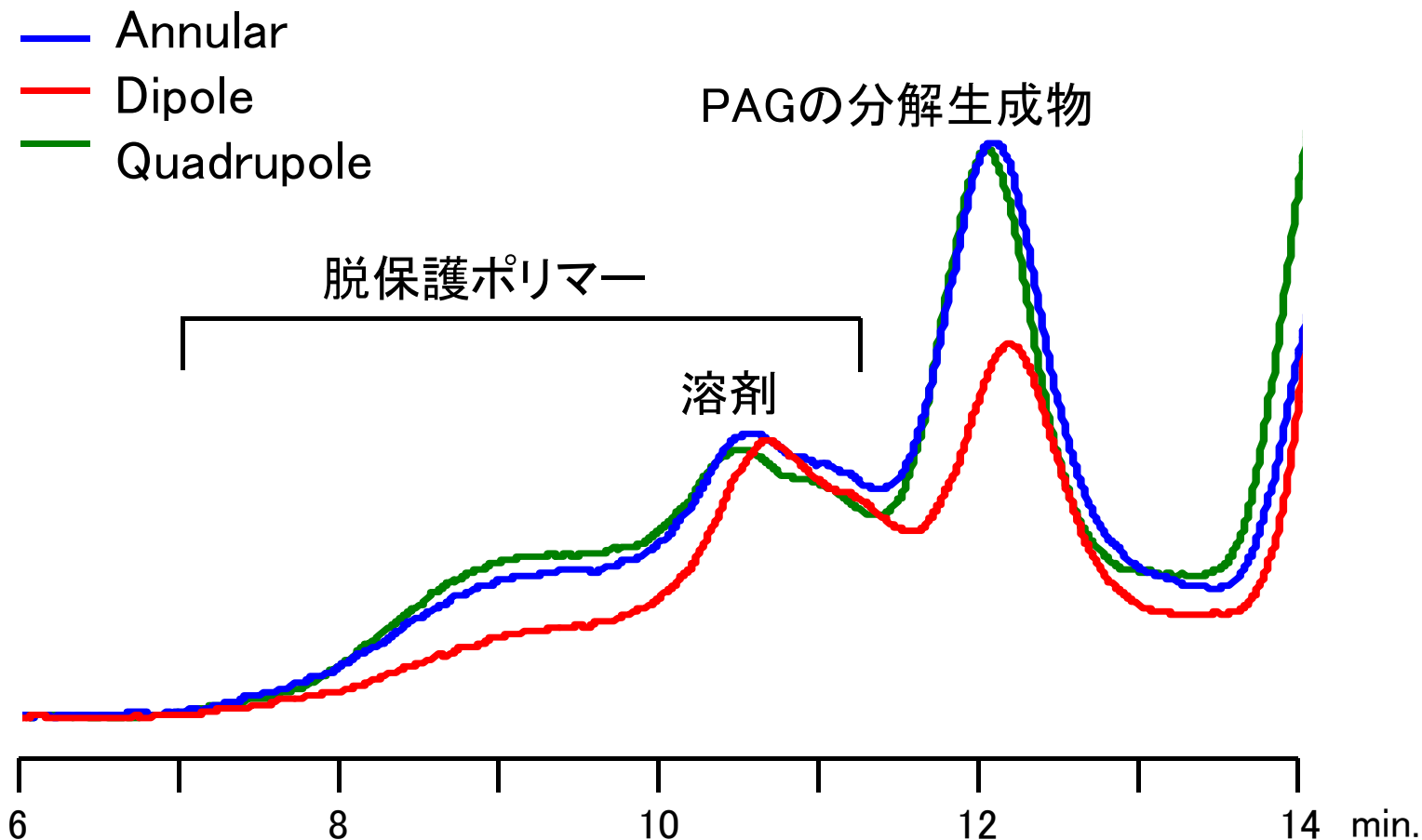


選択的サンプリングは良好に行われた

マイクロGPCと組み合わせた熱分解GC/MSは、フォトレジストの分析に適してる

[JSR株式会社との共同研究]

レジストパターン表面のGPCクロマトグラム



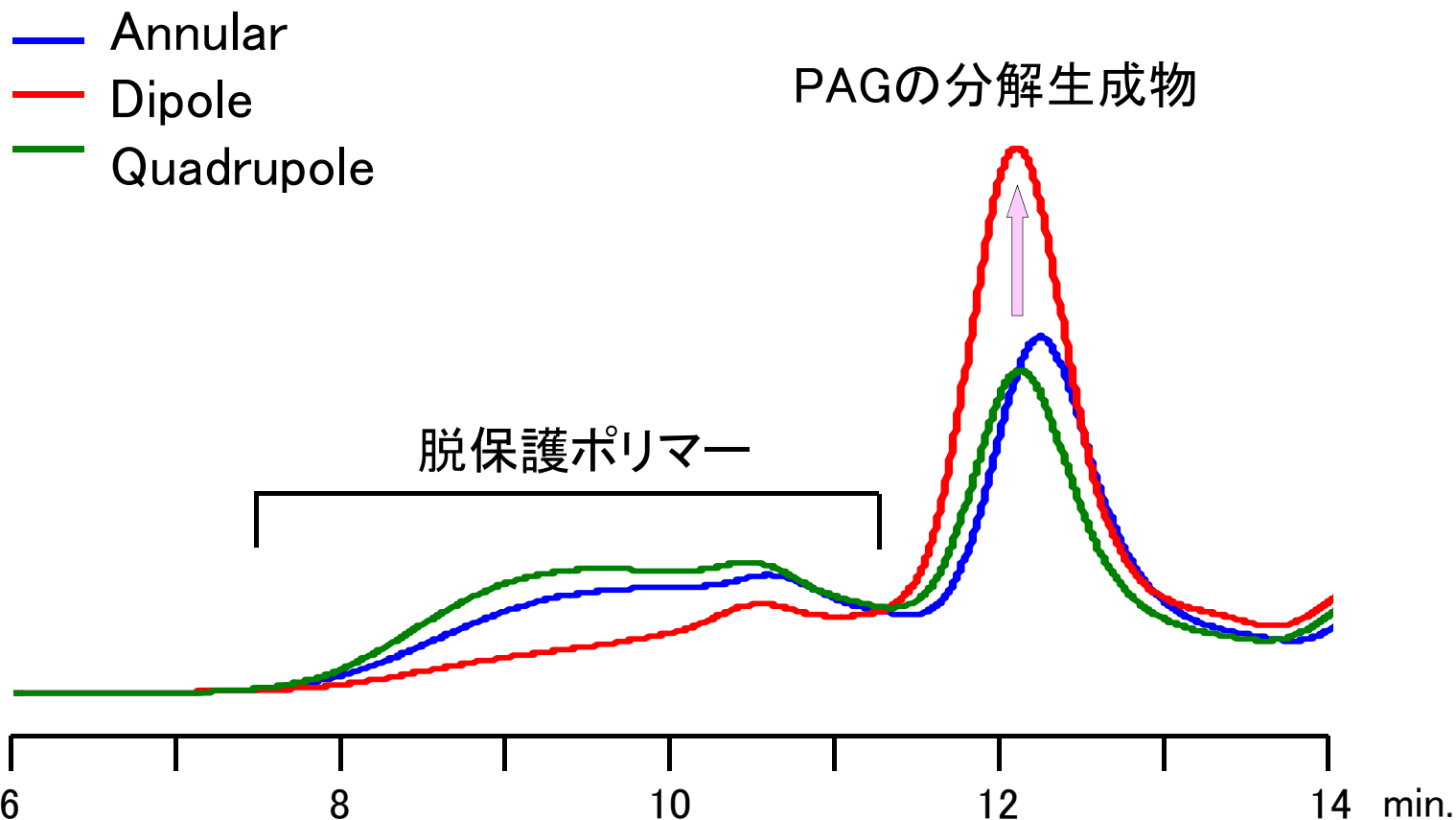
ポリマーのピーク強度: **Quadrupole, Annular** >> **Dipole**



境界領域: **Quadrupole, Annular** >> **Dipole**

[JSR株式会社との共同研究]

レジストパターンのコアのGPCクロマトグラム



PAGの分解生成物: **Dipole** >> **Annular** > **Quadrupole**

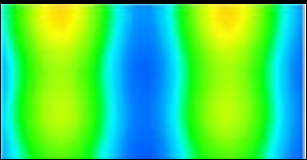
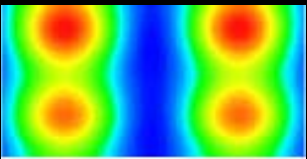
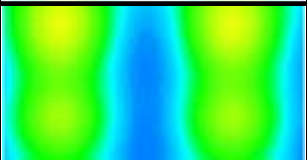


暴露強度: **Dipole** >> **Annular** > **Quadrupole**

Dipole照射によるコアの一部は酢酸n-ブチルに溶解しなかった。

[JSR株式会社との共同研究]

照明条件の比較

照射条件	保護基の相対ピーク強度 (%) <平均値>			シミュレーション
	表面	コア	差異(表面-コア)	
Annular	37.1	28.1	9.0	
Dipole	43.1	24.9	18.2	
Quadrupole	40.4	30.8	9.6	

差異: **Dipole** >> **Annular**, **Quadrupole**



表面とコアとの間の保護基存在量の差は光学コントラストと相関

[JSR株式会社との共同研究]

マイクロGPC & 熱分解GC/MSのまとめ

1. 以下の方法により、レジストパターンの表面(現像の境界領域)のみを分析することが可能となった。

- ・浸漬時間を制御したレジストパターンの選択的サンプリング。
- ・マイクロGPCにより、各成分(PAG、レジスト成分など)を検出。
- ・マイクロGPCで分画したフラクションを熱分解GC/MSにより測定することで、詳細な組成を分析。

2. コントラストの大きいDipoleの照射条件では、パターンのコア部でPAGの分解が進行し、表面とコア部の脱保護率の差が大きかった。

LESA機能を有する高分解能な質量分析計 Q Exactive Plus

Q Exactive Plus



TriVersa NanoMate



Q Exactive Plus (高分解能質量分析計)

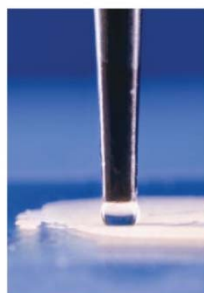
質量分離部検出器	・四重極 ・Orbitrap [®] (電場型FT)
質量分解能	・最大分解能 140,000 (m/z 200)
開裂方法	・HCD

TriVersa NanoMate (ロボットイオン源)

◆ **NanoESIMS測定**ができる。

⇒ ESIと比較して**感度が高く**、**金属錯体**の検出も可能！

◆ **LESA** (L^{リー}iquid **E**xtract **S**urface **A**nalysis) の機能がある。



① 5 μ L程度の溶媒で局所的な溶媒抽出を行う。

② 抽出液を直接NanoESIMS測定する。

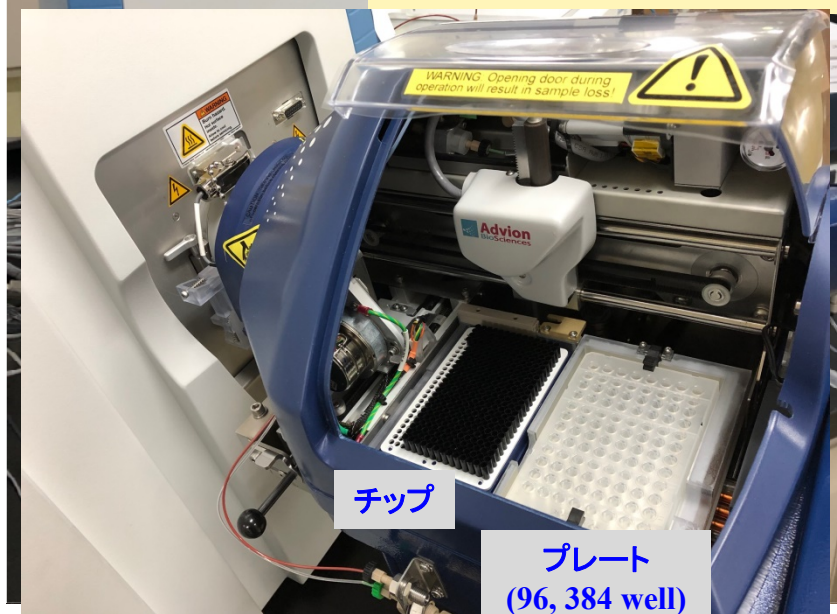
⇒ 指定した位置を選択的に抽出できるため微量な表面付着成分などの質量分析の高感度化が可能

LESA機能を有する高分解能な質量分析計 Q Exactive Plus

Q Exactive Plus



TriVersa NanoMate



Q Exactive Plus (高分解能質量分析計)

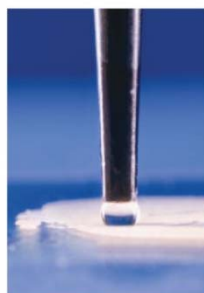
質量分離部検出器	<ul style="list-style-type: none"> ・四重極 ・Orbitrap[®] (電場型FT)
質量分解能	<ul style="list-style-type: none"> ・最大分解能 140,000 (m/z 200)
開裂方法	<ul style="list-style-type: none"> ・HCD

TriVersa NanoMate (ロボットイオン源)

◆ **NanoESIMS測定**ができる。

⇒ ESIと比較して**感度が高く**、**金属錯体**の検出も可能！

◆ **リーサ** **LESA** (Liquid **E**xtract **S**urface **A**nalysis) の機能がある。



① 5 μ L程度の溶媒で局所的な溶媒抽出を行う。

② 抽出液を直接NanoESIMS測定する。

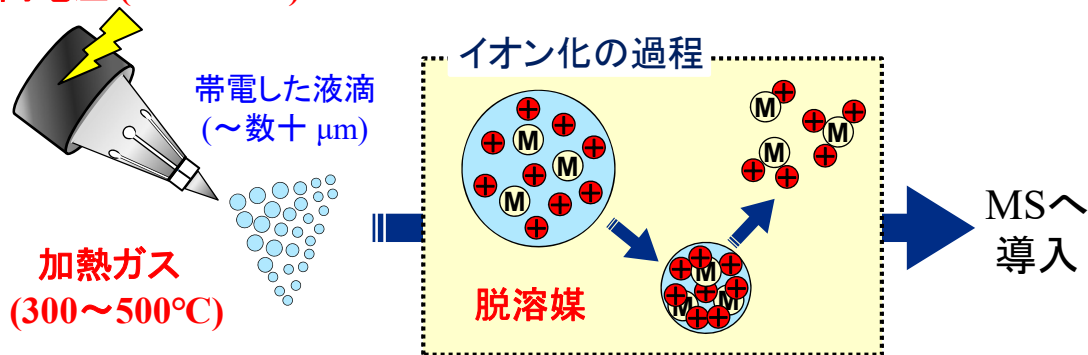
⇒ 指定した位置を選択的に抽出できるため微量な表面付着成分などの質量分析の高感度化が可能

NanoESIとは・・・？

エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)

高電圧を印加しながら圧力をかけてスプレーすると、キャピラリー先端から帯電した微細な液滴が生成する。この液滴に対して、加熱ガスで脱溶媒させることによりイオン化が起こり、質量分析計に導入される。

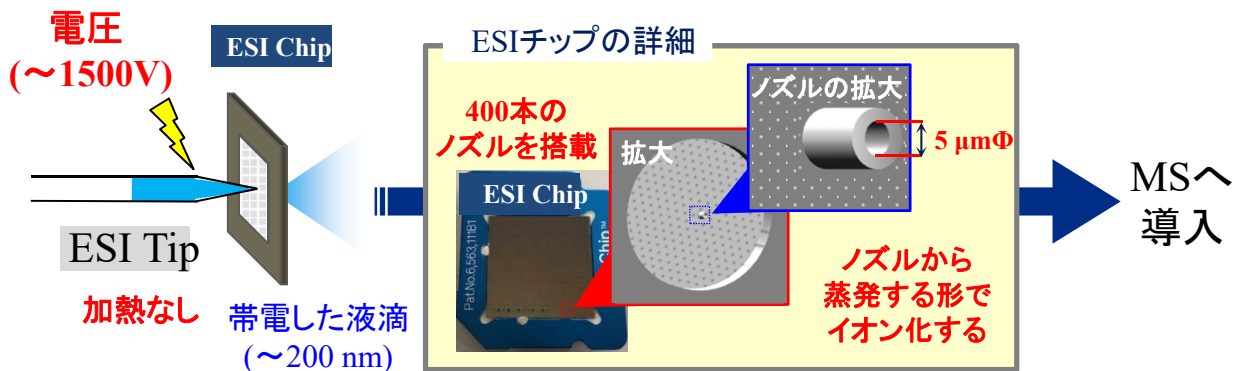
高電圧 (4~5000V)



- ◆ フラグメントイオンが生成しにくいソフトなイオン化
- ◆ 比較的高極性成分が分析対象
- ◆ 多価イオン $[M+nH]^{n+}$ が生成
- ◆ m/z 6000程度までの高分子量成分の分析が可能
- ◆ 工業材料分野から医薬分野まで幅広く汎用

NanoESI

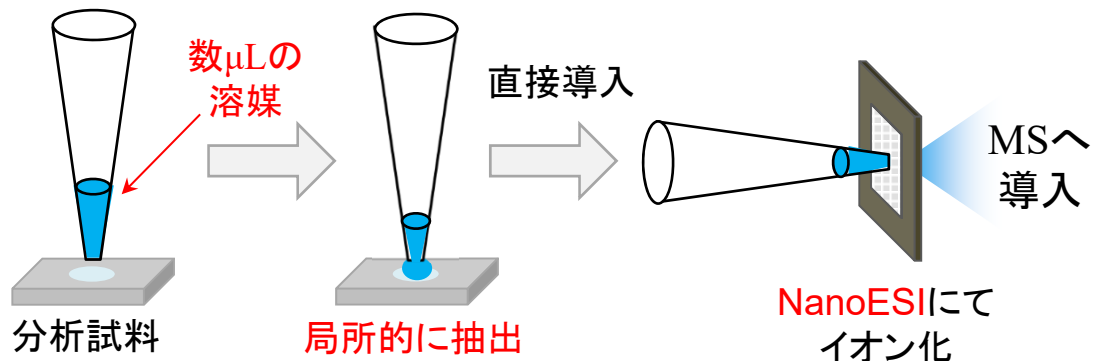
ESIと同様な原理でイオン化するが、5 $\mu\text{m}\Phi$ の極微細なノズルから蒸発するようにスプレーされるため、液滴サイズが非常に小さく、ESIと比較してイオン化効率が高い。



- 高感度のため、**極微量でも質量分析が可能**
⇒ 異物分析や劣化成分の構造解析ができる！
- ESIと比較して、より**ソフトなイオン化**
⇒ 不安定な金属錯体を検出できる！
- キャリーオーバーがない
⇒ 高濃度な電解質溶液などの測定が可能！

LESAによる分析事例: 表面洗浄残渣の分析

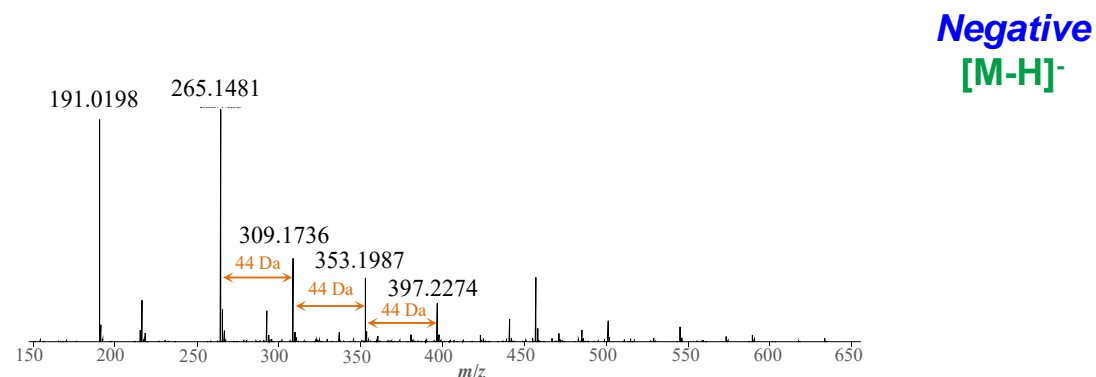
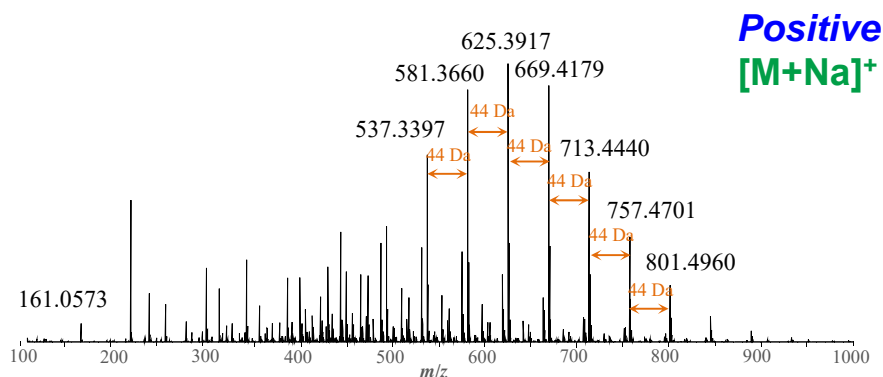
LESAによるサンプリング-MS導入の模式図



	LESA-NanoESIMS	TOF-SIMS
質量分解能	140,000 (m/z 200)	<10,000 (m/z 200)
空間分解能	>400 $\mu\text{m}\Phi$	~300 $\text{nm}\Phi$
測定環境	大気圧下	真空下
検出イオン	分子量関連イオン	二次イオン

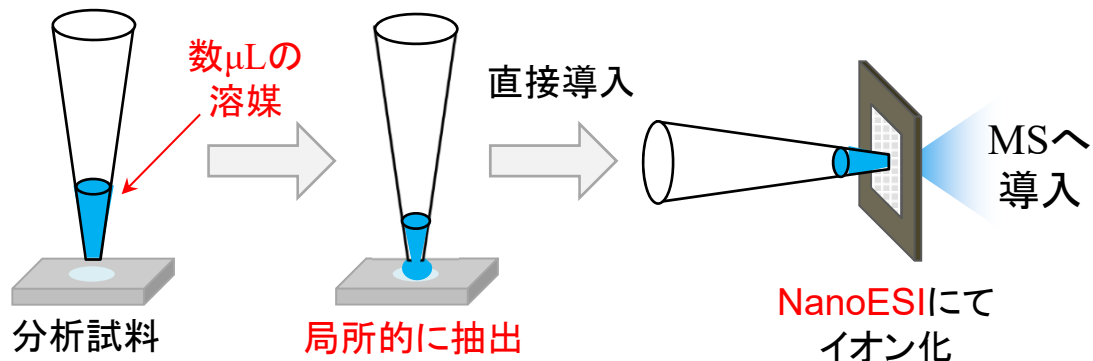
表面抽出-NanoESIMS測定結果

洗浄剤を用いて洗浄した基板について、表面の溶媒抽出およびNanoESI-MS測定を実施した。



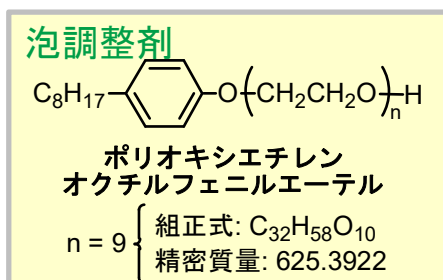
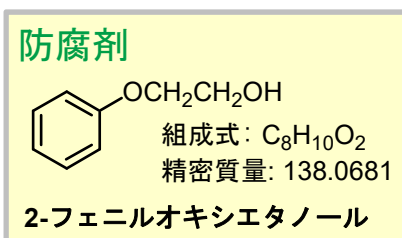
LESAによる分析事例: 表面洗浄残渣の分析

LESAによるサンプリング-MS導入の模式図

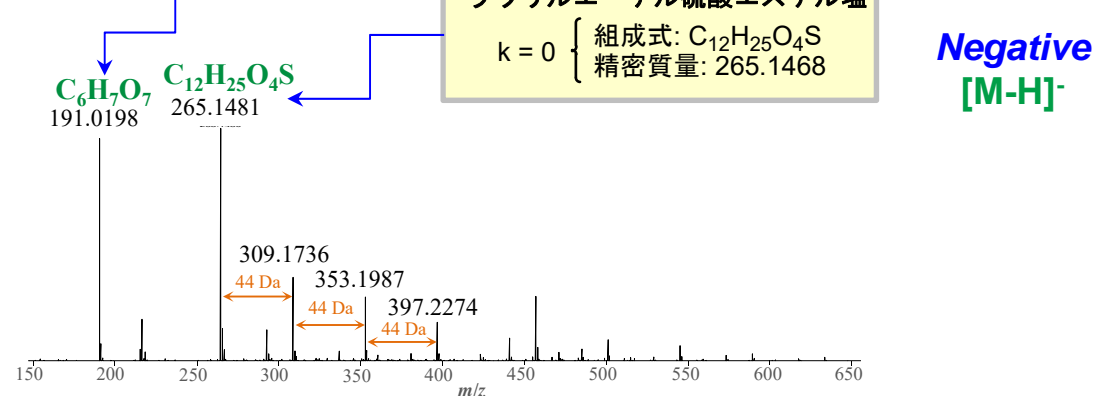
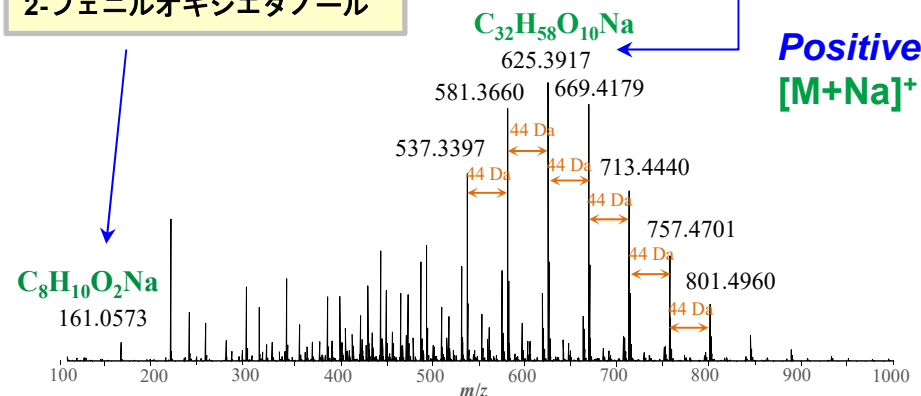
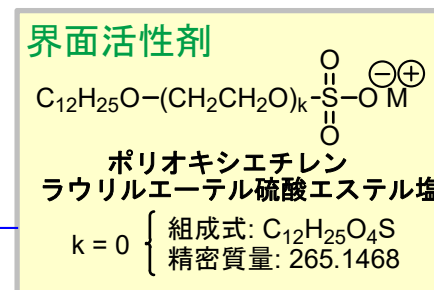


	LESA-NanoESIMS	TOF-SIMS
質量分解能	140,000 (m/z 200)	<10,000 (m/z 200)
空間分解能	>400 $\mu\text{m}\Phi$	\sim 300 $\text{nm}\Phi$
測定環境	大気圧下	真空下
検出イオン	分子量関連イオン	二次イオン

組成演算結果



1mm角領域のみを使用して、
洗浄剤の残留成分を検出できた。



まとめ

1. GCIB-TOF-SIMSは、化学増幅型レジストの膜中の化学構造やその分布を調べつために有効な分析手法である。各プロセスによる構造変化や拡散などの挙動を詳細に捉えることができる。
2. マイクロGPC および 熱分解GC/MSにより、レジストパターンの表面（現像境界領域）をバルクと区別して解析することが可能となった。
3. 最新技術であるLESA-NanoESI-MSは、表面をごく少量の溶媒で抽出し、マイルドにイオン化させて質量分析する手法である。パターンの有無にかかわらず、レジストの分析に有効なツールとなる可能性がある。