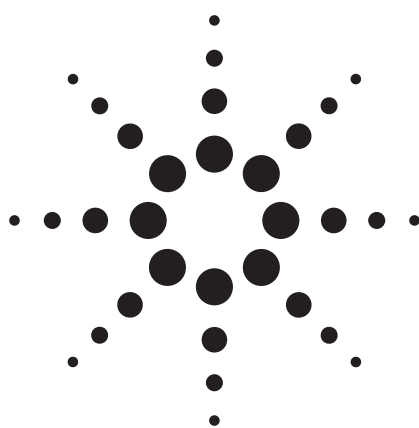


# Agilent 7500cs ICP-MSによる フォトレジストおよびその溶媒の分析 アプリケーション



半導体

## 著者

高橋 純一

要野 浩一

横河アナリティカルシステムズ(株)

東京都八王子市高倉町9-1

## 概要

本報では、リアクションセルを搭載したICP質量分析装置(ICP-MS)を用いてフォトレジスト(感光性樹脂)を分析する手法を紹介します。高感度型のオクタポールリアクションシステム(ORS)を搭載したAgilent 7500cs ICP-MSを使用すると、フォトレジストの品質を維持する上で重要な元素全てを測定することができます。B, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Znなどの元素に干渉する、プラズマ起因やマトリクス起因の多原子干渉イオンを、ORSによって抑制できます。このような干渉成分が低減されることにより、四重極マスフィルタ型のICP-MSの分析性能は、より拡大されます。本手法では、サンプルの前処理も簡単です。フォトレジスト(樹脂濃度30%)を適当な溶媒で10倍に希釈するだけで、7500csで直接分析することができます。

## はじめに

半導体集積回路(IC)の製造プロセスは、数週間にわたって多数の工程を経由する複雑なものです。常時モニターをしていなければ、あらゆる工程、とりわけ重要なリソグラフィ工程で、金属汚染物質が知らない間に混入す

る可能性があります。感光性のフォトレジストは、シリコンウエハ表面に絶縁膜などの層を形成した後に塗布する薬品です。フォトレジストには、複数の種類がありますが、本報では、各種のフォトレジストの内、紫外線(UV)を照射するとアルカリ溶液に溶解するポジ型レジストの分析を検討しました。ウエハをポジ型レジストで処理する場合、露光すべきパターンを持つマスクをUV光源とウエハとの間に配置します。UV光がマスクパターンを通して照射されると、そのパターンがフォトレジスト層上に露光されます。感光したレジスト部分は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド(TMAH、2.38%)などの現像液に溶解され、ウエハ表面から除去されます。その後、「マスクパターン」がウェットまたはドライエッチングのいずれかでウエハ表面に刻まれます。残った未現像部分のフォトレジストは除去され、同様のプロセスが繰り返されます。

フォトレジスト中に金属不純物が存在すると、最終的な半導体製品の電気特性や信頼性を損なうため、高集積化が進むにつれて、不純物の許容限度は年々厳しくなっています。フォトレジストにおける金属不純物(Na, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Znなど)の現在の許容限度は、1元素あたり10-30 ppbで、いずれは10 ppb以下に引き下げられる見込みです。そのため、フォトレジスト中に存在する不純物の超微量レベルでのモニタリングは不可欠となり、フォトレジストメーカーや一部の半導体素子メーカーにより、日常的に実施されています。



Agilent Technologies

フォトレジストは通常、酸分解またはドライアッシングで前処理され、その後、黒鉛炉原子吸光法（GFAAS）で分析されます。この手法は広く利用されていますが、時間がかかる上に、前処理過程での試薬の取り扱いに危険性も伴います。また、酸分解やドライアッシングによるサンプルの前処理では、ホウ素やヒ素などの揮発性元素が失われる可能性があります。さらにこの手法の問題点としては、装置や酸の混合液および他の試薬などからの汚染の可能性があることや、GFAASのサンプル処理スピードが低いことも挙げられます。最近では、異なる手法も開発されています。フォトレジストを適切な溶媒で希釈したのち、ICP質量分析装置（ICP-MS）で多元素を直接測定するというものです。フォトレジストの溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、乳酸エチルなど、様々な溶媒が摘要可能です。フォトレジスト中の不純物の検出性能は、溶媒中に元々含まれる不純物のレベルによって大きく影響されます。しかしながら、超高純度溶媒を市販で入手するのは困難なのが現状です。本分析では、ラボで精製したPGMEでフォトレジストを希釈した後、ICP-MSにより分析しました。

## 使用した装置

Agilent 7500cs ICP-MSにはオクタポールリアクションシステム（ORS）が搭載されており、測定の際に障害となる多原子イオン干渉を除去することができます（表1参照）。本実験では、有機溶媒導入キット（部品番号G1833-65038）を7500csに取り付けて分析をしました。このキットは、有機溶媒導入用に最適設計された石英製トーチと、有機溶媒に耐性のあるサンプルドレイン部品などで構成されています。Agilentの石英製同軸ネブライザ（部品番号G1820-65138）は、68  $\mu$  L/minの流量でサンプルを負圧吸引導入します。Agilentによる独自設計のトーチ（部品番号G1833-65424）には内径の狭いインジェクタが使用されており、また、サンプルが詰まりにくい形状となっています。これにより、フォトレジストの導入を確実にできるようになっています。石英製スプレーチャンバの温度は-5  $^{\circ}$ Cに保ちました。

## カーボンの除去

一般に、有機溶媒や感光性の化合物などで構成されるフォトレジストには、カーボンが多量に含まれています。サンプリングコーンにカーボンが堆積すると、オリフィ

スの目詰まりや感度低下が懸念されます。それを防ぐために、少量の酸素をアルゴンガスに加えてカーボンを燃焼させます。酸素はトーチに向かう途中のラインにT型コネクタを入れて、そこから導入します。安全上の理由から、アルゴンで希釈した酸素（20%）を使用します。また、酸素の添加により生じる反応性の高いプラズマ環境では、耐性の強い白金製インターフェース（7500csに標準）を用いています。

## 干渉の除去

今回の分析に使用したフォトレジストには、炭素、水素、酸素の他に、硫黄も含まれているため、表1に示すように、マトリックス起因の多原子イオン干渉の可能性が高くなっています。高感度の7500cs ICP-MSでは、オクタポールリアクションシステム（ORS）やクールプラズマを利用することにより、このような干渉イオンを低減することができます。本報では、ヘリウムモードおよび水素モードでORSにより測定を行いました。

表1. 測定元素における干渉イオン

測定元素	質量	干渉イオン
B	10, 11	$^{12}\text{C}$
Mg	24	$^{12}\text{C}_2$
Al	27	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{NH}$
K	39	$^{40}\text{ArH}$ , $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{12}\text{CH}$
Ca	40	$^{40}\text{Ar}$
Ti	46,	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$
Ti	46, 47, 48	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2$
Ti	48, 49	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{OH}$
Cr	52	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
Fe	56	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Zn	64	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$

## 分析方法

フォトレジストを簡単に分析する方法を検討しました。分析条件は、表2に記載します。オプションガスとして酸素 20%を含むアルゴンを流量0.2 L/minで流し、トーチのサンプリング位置は8 mmとしました。

イオンレンズの電圧およびORSガス流量は、ブランクのPGME、および  $^7\text{Li}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ を1 ppb添加したPGMEを使用し最適化しました。ノンガスモードでは、Li, Y, Tlのカウントを最大化するように分析条件を調整しました。水素モードでは、 $^{59}\text{Co}$ の信号が最大に、かつ、

Ar (分子量40) とArC (分子量52) の信号が最小になるようにチューニングをしました。ヘリウムモードでは、<sup>59</sup>Coの信号を最大化し、かつ、分子量63および64のバックグラウンドを最小化するようにチューニングを行いました。ICP-MS ケミステーションソフトウェアにはマルチチューン機能が搭載されており、異なるチューニング状態を1回の分析の中で自動的に切り替えながら測定レポートまで出力します。

フォトレジスト溶液は水と接触すると樹脂が析出して固まるため、導入前にICP-MSのサンプル導入システムに水分が存在しないようにすることが重要です。以前に水系の溶液を導入していた場合は、プラズマ点火後、PGME溶液を最低10分間導入して水分を除去します。このとき、酸素(20%)を添加します。

表2. 7500cs分析条件

RF出力	1600 W
サンプリング位置	8 mm
キャリアガス流量	0.6 L/min
メイクアップガス流量	0 L/min
オプションガス	酸素20%/アルゴン80%
スプレーチャンバ温度	-5 °C

### サンプルの前処理

フォトレジストを1:10にPGMEで希釈しました。

### 定量分析

フォトレジスト中の測定元素の濃度は、PGMEに元々含まれている分を除くために、フォトレジスト (PGMEで希釈) の測定値からPGMEの測定値を差し引いた値としました。なお、フォトレジスト (PGMEで希釈) とPGMEとでは粘性が異なるため、それぞれマトリックスマッチングさせた検量線を用いて定量しました。

まず、分取したPGMEに、最終濃度が0.5, 1.0, 2.0 ppbとなるように混合標準液 (SPEX社製) を添加します。汚染のリスクを避けるため、内標準は使用していません。サンプルの汚染を防ぐため、内標準は使用していません。これらのサンプルを測定し、標準添加法による検量線からPGME中の目的成分の濃度を求めます。複数のPGMEサンプルがある場合は、この検量線を外部検量線に変換し、それを用いて残りのサンプルを定量します。フォトレジストについても、同様の手順で目的成分の濃度を求

めます。ここでも内標準は使用していません。このように、同じマトリックスを含むサンプルが複数ある場合、1サンプルのみ標準添加法により定量し、そこで得られた検量線を外部検量線に変換すれば、残りのサンプルについては標準液の添加を行う必要がないので、分析に要する時間と手間が削減できます。各元素の検出下限については、検量線から求めました。

また、マトリックスマッチングさせた検量線が適正かどうかは、混合標準溶液を0.5ppb添加したフォトレジストを測定し、得られた添加回収率により評価しました。TiおよびZnの検量線を図1に示します。この濃度領域で、きわめて良好な直線性と優れた精度が得られていることがわかります。

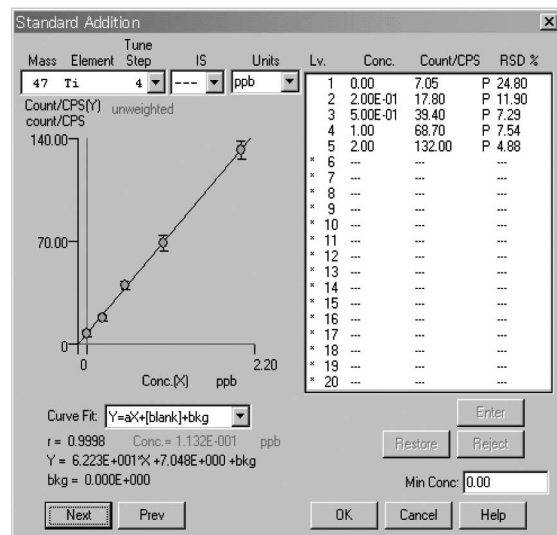
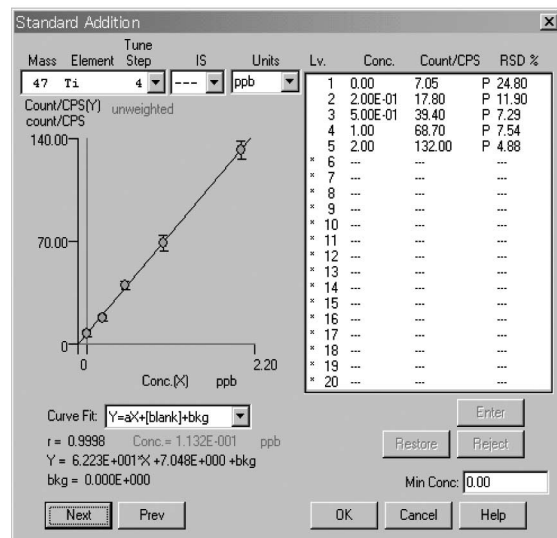


図1. マトリックスマッチングさせた<sup>47</sup>Tiと<sup>66</sup>Znの検量線。いずれの測定でもヘリウムモードを使用。

## データ採取

フォトレジストは、インテグレートオートサンプラ (I-AS) から内径0.3 mmのチューブを用いて、ICP-MSに導入しました (負圧吸引)。I-ASは、サンプル導入段階での汚染を防ぐよう設計された、微量分析用オートサンプラです。3回の繰り返し測定で、各元素の積分時間は1秒 (ただしTiは3秒) としました。測定元素数として35元素を含むサンプルの分析にかかった時間は、サンプルあたり3.5分でした。なお、樹脂の析出による信号ドリフトを防ぐため、各サンプルの測定間にリンス液を流してサンプル導入系内部の洗浄を行っています。

## 結果

表3に、本実験で得られたフォトレジスト (10倍希釈) の検出下限値 (DL) を示します。DLは、フォトレジストの信号の標準偏差 ( $n = 7$ ) の3倍に相当する濃度を検量線の傾きから求めました。ここで、標準液から得られた信号1点ではなく、検量線の傾きを用いたのは、マトリックスによる感度への影響をDLの計算値から排除するためです。DLは、溶液ブランク (B)、すなわちPGME中の金属不純物が支配的です。

表3. 全元素におけるフォトレジストのDL ( $3\sigma$ ) および0.5 ppbの添加回収率

元素 (質量)	RF出力 (W)	H2 流量 (mL/min)	He 流量 (mL/min)	フォト レジスト DL (ppb)*	フォト レジスト (A) (ppb)*	PGME (B) (ppb)	A - B (ppb)	0.5 ppb 添加回収率 (%)
Li (7)	1600	—	—	0.01	0.029	0.007	0.022	97
Be (9)	1600	—	—	0.004	0.003	0.003	<0.004	95
B (10)	1600	5	—	0.2	0.279	0.123	<0.2	87
Na (23)	1600	5	—	0.07	2.677	0.027	2.650	82
Mg (24)	1600	5	—	0.03	0.366	0.003	0.364	94
Al (27)	1600	5	—	0.03	0.217	0.019	0.198	93
K (39)	1600	5	—	0.04	1.220	0.059	1.201	93
Ca (40)	1600	5	—	0.02	0.328	0.023	0.269	96
Ti (47)	1600	—	4.5	0.1	0.113	0.008	<0.1	104
V (51)	1600	—	4.5	0.009	0.017	0.004	<0.009	99
Cr (52)	1600	5	—	0.04	0.732	0.001	0.728	97
Mn (55)	1600	5	—	0.004	0.025	0.019	0.024	94
Fe (56)	1600	5	—	0.07	2.317	0.051	2.298	98
Co (59)	1600	—	4.5	0.003	0.020	0.002	0.019	97
Ni (60)	1600	—	4.5	0.06	0.330	0.002	0.281	93
Cu (63)	1600	—	4.5	0.03	0.262	0.001	0.211	97
Zn (68)	1600	—	4.5	0.02	0.369	0.001	0.366	89
As (75)	1600	—	—	0.008	0.010	0.004	0.008	93
Sr (88)	1600	—	—	0.001	0.004	0.040	0.003	91
Zr (90)	1600	—	—	0.007	0.090	0.001	0.089	91
Nb (93)	1600	—	—	0.002	0.010	0.003	0.006	93
Mo (95)	1600	—	—	0.04	0.679	0.005	0.639	96
Ag (107)	1600	—	—	0.001	0.003	0.002	0.002	92
Cd (111)	1600	—	—	0.005	0.008	0.001	0.006	90
Sn (118)	1600	—	—	0.008	0.064	0.001	0.059	89
Sb (121)	1600	—	—	0.003	0.027	0.001	0.025	87
Ba (138)	1600	—	—	0.001	0.007	0.003	0.007	88
Ta (181)	1600	—	—	0.05	0.015	0.002	<0.05	89
W (182)	1600	—	—	0.006	0.032	0.002	0.029	87
Au (197)	1600	—	—	0.003	0.004	0.003	<0.003	86
Tl (205)	1600	—	—	0.001	0.005	0.002	0.003	88
Pb (208)	1600	—	—	0.005	0.019	0.002	0.016	87
Bi (209)	1600	—	—	0.001	0.001	0.003	<0.001	87
Th (232)	1600	—	—	0.0009	0.002	0.001	<0.0009	85
U (238)	1600	—	—	0.0006	0.000	0.001	<0.0006	86

\*フォトレジスト: PGMEで1:10に希釈 (樹脂濃度3%)

表3には、全35元素における10倍希釈フォトレジストの0.5 ppb添加回収率も記載しています。すべてのデータは、ノーマルプラズマ条件、すなわち1600W RF出力で行いました。添加回収率について良好な結果が得られています。特に、マトリックス起因の干渉を受けやすいB, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Znなどの測定が困難な元素についても、良好な回収率が得られました。この分析結果により、多原子イオン干渉を低減するORSの効果を確認されます。

安定性試験として、10倍に希釈したフォトレジスト（樹脂濃度3%）に0.5 ppb標準溶液を添加し、添加サンプルの繰り返し分析を2時間にわたり実施しました。この期間における装置の安定性はきわめて良好で、マトリックスの複雑さにもかかわらず、ほとんどの元素でRSD値は3%未満と良好でした。図2に、全元素の結果を示します。

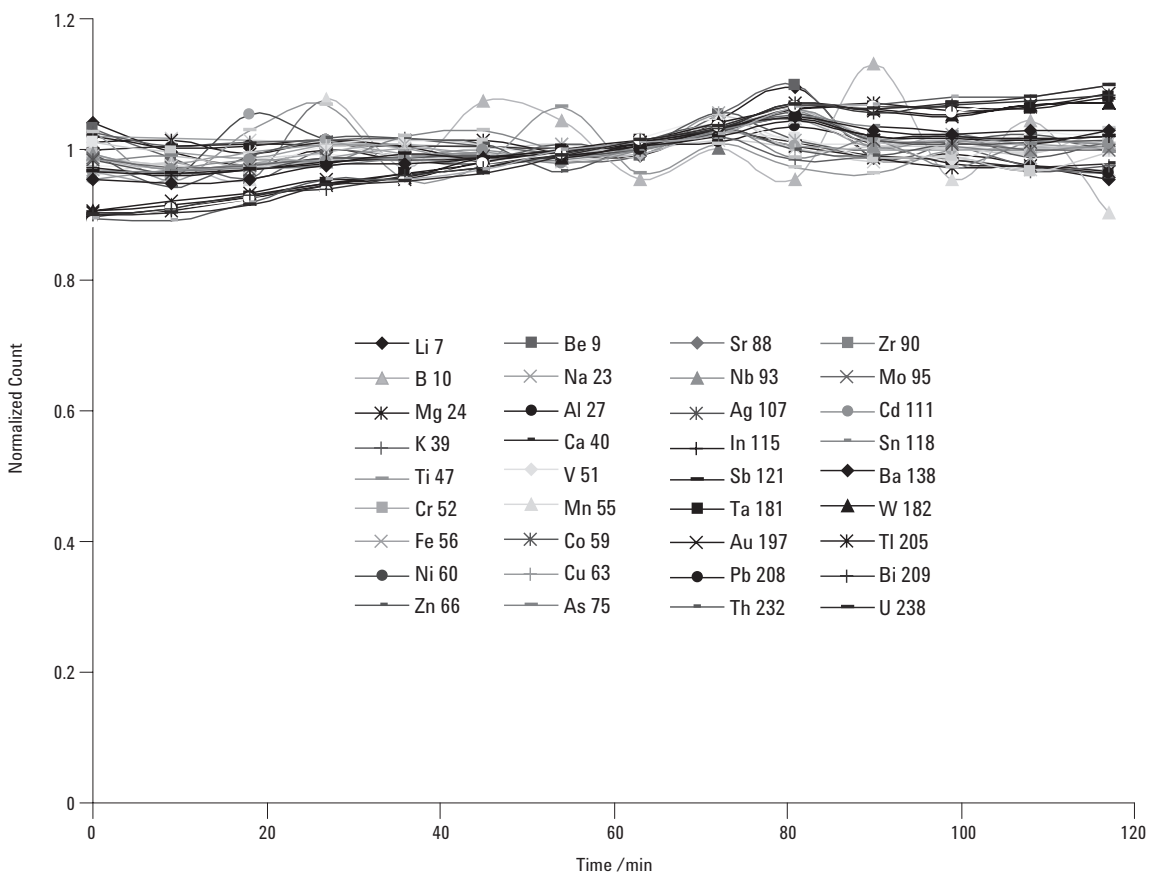


図2. 3%フォトレジスト中の35元素の2時間安定性

## まとめ

フォトレジストについて信頼性の高い分析結果を得るためには、分析装置には次のようなことが求められます。

- 長時間にわたる高マトリックスの導入に耐えるサンプル導入系。たとえば、低流量ネブライザ、スプレーチャンバの冷却、およびサンプルの詰まりを起こさないインジェクタを備えたトーチなど。
- 有機溶媒分析に不可欠な酸素の添加を実現する、フレキシブルなガスコントロールシステム。
- 多原子イオン干渉を除去し、かつ微量分析に対応した十分な感度を実現するリアクションセル。

ORSを搭載したAgilent 7500cs ICP-MSは、上記の条件をすべて備え、以下の結果が確認されました。

- 最適化されたサンプル導入系により、樹脂濃度3%を含むフォトレジストを確実に分析。
- K, Ca, FeにおけるAr起因の干渉の抑制だけでなく、ORSにより、B, Mg, Al, Ti, Cr, Znにおけるマトリックス起因の干渉も低減。

Agilent 7500cs ICP-MSは、フォトレジストの分析に求められる微量レベルの元素を高い再現性をもって測定します。

## 詳細情報

半導体計測分野の詳細については、  
[www.agilent.com/chem/semicon](http://www.agilent.com/chem/semicon) をご覧ください。

お問い合わせ： 0120-477-111  
横河アナリティカルシステムズ株式会社  
〒192-0033 東京都八王子市高倉町9-1

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

© Agilent Technologies, Inc. 2004

本文書に記載の情報、説明、および仕様は、予告なく変更されることがあります。

Agilentは、本文書に含まれる誤り、および本文書の内容または使用に関連して、付随的または間接的に引き起こされる損害について、一切の責任を負いません。

Printed in the USA February 28, 2004  
5989-0629JAJP