

**化学増幅レジストからの露光中に生じるアウトガスに関する検討**  
**In-situ Measurement of Outgassing from Chemically Amplified Resist**  
**during 248nm light exposure**

**リソテックジャパン株式会社**  
Litho Tech Japan Corp..

**関口 淳、磯野麻里子、河野義之、扇子義久**  
Atsushi Sekiguchi, Mariko Isono, Yoshiyuki Kono and Yoshihisa Sensu

**Abstract**

露光中のフォトレジストから発生するアウトガス成分が露光装置のレンズやミラーに付着してそれらを曇らせることがあり、近年、大きな問題となって来ている。そこで、露光中のレジストからアウトガスがどの程度発生しているのかを把握することは、アウトガスの影響を考察する上で重要なキーテクノロジーである。我々は水銀キセノンランプを搭載した 248nm 反応解析用露光ツールに QCM 質量分析ユニットを取りつけ、露光中のフォトレジストの質量変化量を追跡することで、248nm 対応化学増幅レジストからどの程度のアウトガスが露光中のレジストから生ずるのかを検討した。また、露光中にレジストから生じるアウトガスを TENAX 吸着材に捕集し、GC-MS を用いてその成分の特定を行った。さらに、露光中のレジストの反応を脱保護反応解析装置 PAGA-100 により観察し、アウトガスの発生と脱保護反応の関係を調べたので報告する。

キーワード: 化学増幅レジスト、脱保護反応、露光中アウトガス、QCM、GC-MS、FT-IR

**1. はじめに**

半導体や液晶表示装置の製造環境では、分子レベルの化学汚染が顕著化している。特に最近では、露光中のフォトレジストから発生するアウトガスが露光装置のレンズやミラーに付着してそれらを曇らせることが大きな問題となっている[1-2]。酸触媒を用いた化学増幅レジストは、1987 年の Ito らの研究に始まり[3]、今やサブ・ハーフミクロン以下の半導体デバイスの製造に不可欠なレジストである。ポジ型化学増幅レジストは光化学反応により光酸発生剤 (Photo Acid Generator: 以降 PAG と記述) から酸が発生し、露光に引き続き行われる加熱工程 (Post Exposure Bake: 以降 PEB と記述) においてこの酸が触媒として働き、保護基の脱離を行う。次いで現像を行うことで脱保護された樹脂が現像液に溶解し、レジストパターンが形成される[4-6]。露光中では PAG の光分解によりアウトガスが生ずる事になる。また、近年では PED (Post Exposure Delay: 以降 PED と記述) の影響を少なくするために活性化エネルギーの低い保護基も用いられている[7]。活性化エネルギーの低い保護基を持つレジストでは露光中に容易に脱保護反応が進行してアウトガスが生ずる[8]。そこで、露光中のレジストから

アウトガスがどの程度発生しているのかを把握することは、アウトガスの影響を考察する上で重要である。QCM を用いたアウトガスの解析についてはここ数年、多数報告されている[2,9,10,11]。我々は白井ら[11]の方法を 248nm 露光に適用した。水銀キセノンランプを搭載した 248nm 反応解析用露光装置 UVES-2000 に QCM モニターを取りつけた。そして、248nm 対応アセタール系の化学増幅レジストの露光中の質量変化を観察することでアウトガスがどの程度の露光エネルギーにおいてどの程度放出されるのかを In-situ で検討した。また、露光チャンバー内にアウトガス捕集ユニットを取り付け[12]、アウトガスを TENAX 吸着材[13]に吸着し、GC-MS にてその成分の分析を試みた。更に、FT-IR を用いた脱保護反応解析装置 PAGA-100 により露光中の In-situ 脱保護反応の観察[14-17]を行い、アウトガス放出と脱保護反応の関係を調べたので併せて報告する。

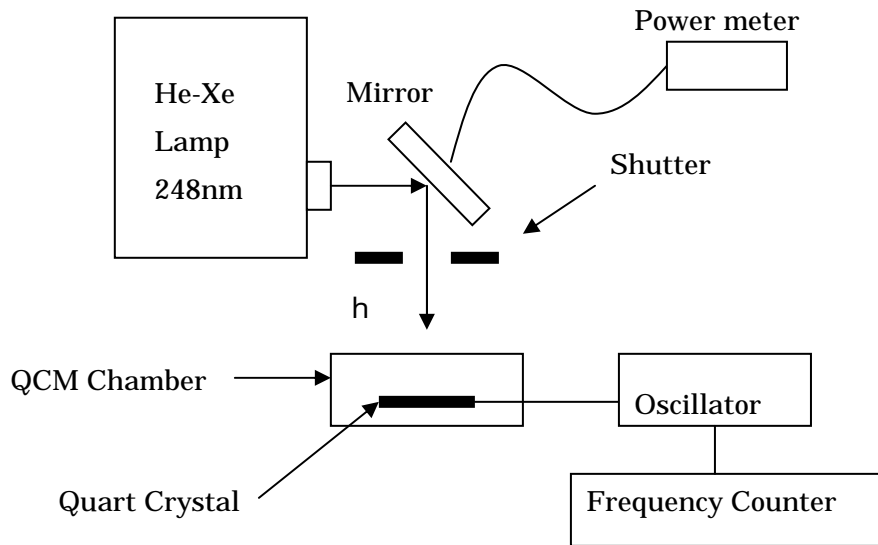
## 2. QCM モニターによる露光中のレジストの質量変化の観察

レジスト膜の露光中の質量変化の観察はQCMユニットを用いて行った。光源はホヤショット社製水銀キセノンランプに 248nmのバンドパスフィルター (FWHM=5nm) を取り付け、248nmの光を取り出し、基板に照射した。得られる露光エリアは 10mm でその均一性は±10%を得ている。露光量はビームスプリッタを通してIn-situ測定したパワーメータの数値により所定のエネルギーになるようにシャッター時間をコントロールすることで制御する。照度は248nmで 1.0mW/cm<sup>2</sup>であった。UVES-2000 のQCM質量分析ユニットの概観図および外観写真を図1に示す。QCM質量分析ユニットはQCM測定用チャンバー、データ収集用PC、周波数カウンター、電圧計から構成されている。データ収集用のPCと周波数カウンター、インピーダンス測定用の電圧計はGPIBインターフェイスで接続される。QCM測定用チャンバー内にレジストを塗布したQCM基板をセットし、チャンバー内を窒素ガスに置換する。その後、チャンバーを光路中に移動し、シャッターを開いて露光を行うと同時に、照射エネルギーと共振周波数の関係を測定する。本装置ではより微細な質量変化に対応できるようにQCM基板として共振周波数 9MHz用のものを用いた。

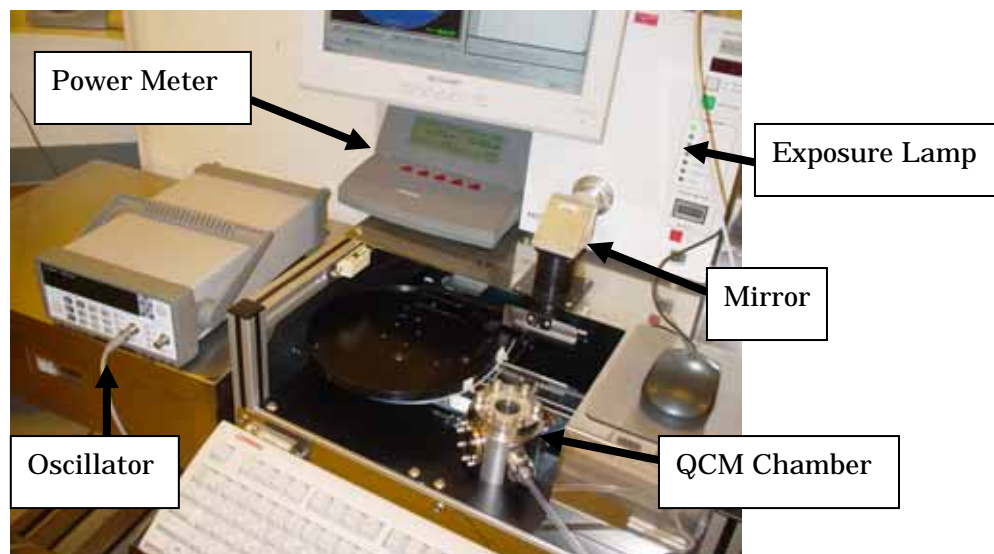
QCM は Quart Crystal Microbalance の略である。水晶振動子の電極面に物質が付着するとその質量に応じて共振周波数が変化する。従ってレジストを塗布した基板に露光光を当てた際に、光化学反応によりアウトガスが生じて膜質量が減少すると共振周波数は増加する。共振周波数変化と質量変化の関係は Sauerbey の式で示される[18-19]。

$$\Delta F = -\frac{2 \cdot F_0^2}{A \sqrt{\mu \cdot \rho}} \cdot \Delta m \quad (1)$$

ここで  $F$ は周波数の変化量、 $F_0$ はセンサーの周波数、 $A$ は電極面積、 $\mu$ は水晶のせん断応力(2.947x10<sup>10</sup>kg ms)、 $\rho$ は水晶の比重、 $m$ は質量変化量である。



(a)



(b)

図 1 QCM 質量分析ユニットの (a)概要図および(b)概観写真

### 3. GC-MS による露光中のレジストから生じるアウトガスの分析

#### 3.1 露光中のアウトガスの補足

アウトガスの捕集チャンバーの概要図を図2(a)に示す、アウトガス捕集チャンバーは密閉式チャンバーになっており、キャリアガスとして超高純度N<sub>2</sub>ガスを用いている。チャンバー上部には石英の窓があり、この窓を通してサンプルを露光する。露光中に発生したアウトガスはキャリアガスとともにTENAX/TA[13]を封入した吸収管に運ばれ吸着される。チャンバー内にはチャンバー内部のコンタミネーションを防止するために、空焼き用のベークプレートが配置され、捕集が終了したらチャンバー内を200℃で空焼きして、チャンバー内壁に付着した物質をクリーニングする機構が設けられている。また、吸収管までのチューブの周りにも加熱できるようにリボンヒーターが巻いてある。これはチューブ内壁へのガス成分の吸着を防ぐ対策である。

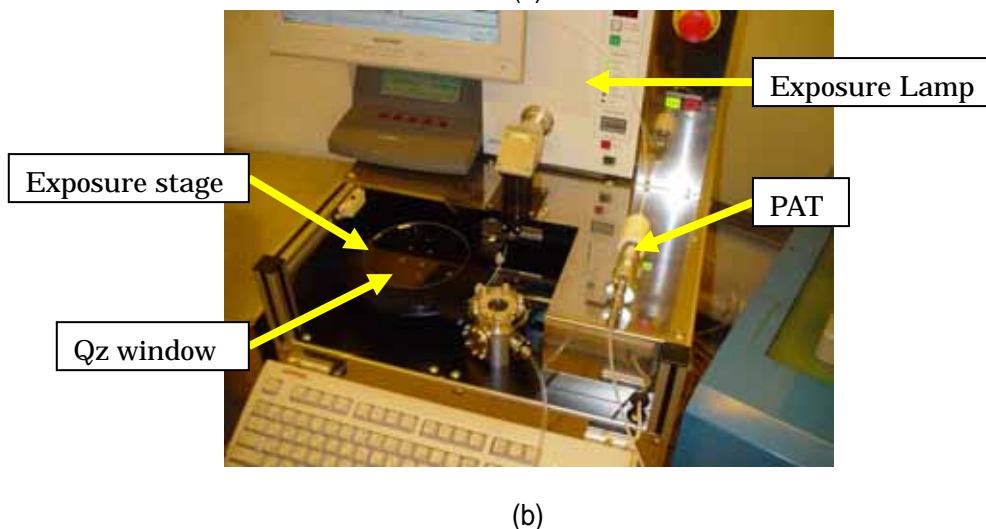
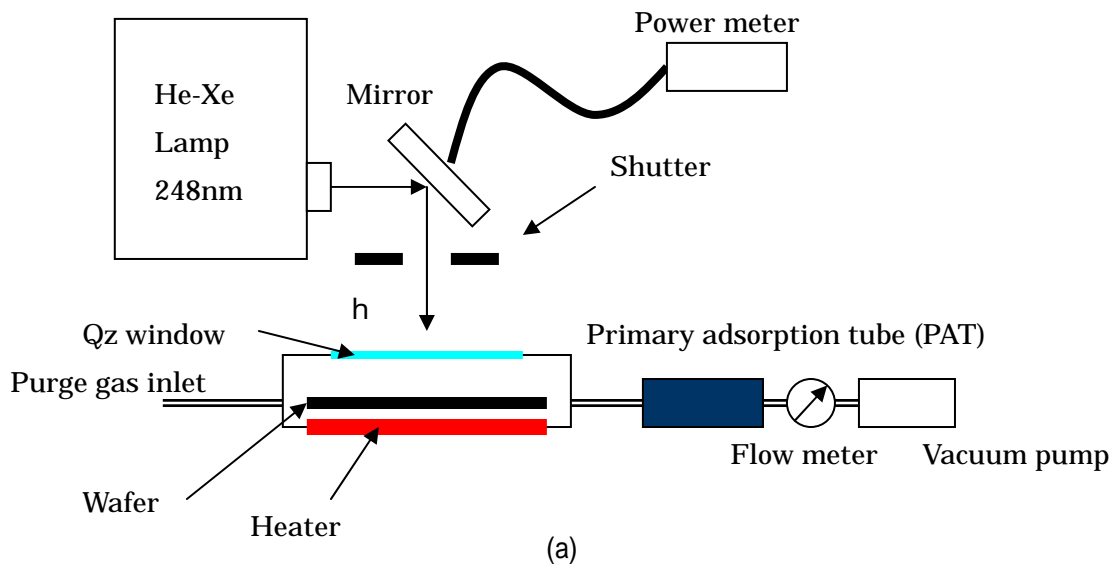


図2 アウトガス捕集ユニット (a)概要図および(b)外観写真

表 1 に吸着剤の種類と特徴を示す。

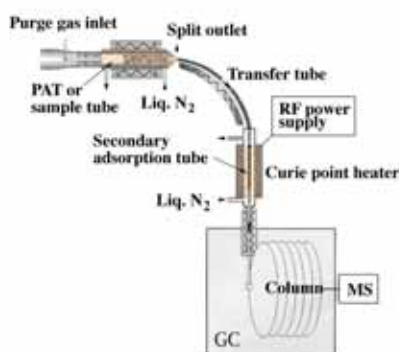
**表 1 吸着剤の種類と特徴**

Adsorbent type	Boiling point range	Pore size (nm)	Applications	Pyrohoil
Glass wool	400°C or above		High-boiling point compounds	423°C or below
TENAX/GC	400 below	720	General	358 below
TENAX/TA	400 below	2000	General	358
TENAX/GR	400 below		Moisture-containing samples	358°C or below
Carbon fiber	100 below		Residual solvent	358°C or below
Silica gel	200 below		Multiple purposes	358°C or below

TENAX-GC および TENAX-TA は Poly-2,6-diphenylphenylenter で出来ており、多量の水分が共存する試料の場合は吸着剤が膨潤してパージガスを通気することが出来なくなる。また、クロロホルムなどの有機溶剤に対して膨潤/溶解するので多量の有機溶剤を含む試料では使用できない。TENAX-GR は Poly-2,6-diphenylphenylenter に 30%グラファイトを添加したもので、多量の水分が共存する試料でも吸着剤が膨潤することなくパージガスを通気する事が出来る。通常レジストからのアウトガス捕集では TENAX-TA を用いる[13]。

### 3.2 露光中のレジストから生ずるアウトガスの分析

捕集管に捕集したアウトガスはキュリーポイント・ヘッド・スペース・サンプラー (以降パージ・アンド・トラップ:P&T と記述; 日本分析工業社製) を用いて加熱脱着し、GC-MS で解析する[12]。P&T 装置の概要図を図 3 に示す。



**図 3 キュリーポイント・パージ・アンドトラップ装置の概要図**

P&T 装置はサンプルヒーターで試料(捕集管)を過熱しながら、パージガスを用いて試料から発生する揮発成分をパージし、8方バルブを介して2次捕集管にトラップする。2次捕集管は液体窒素で冷却してある。次いでキュリーポイント加熱により吸着成分を熱脱離させて、GCに直接導入して分析を行う。本システムの利点はキュリーポイント加熱を利用して揮発成分を瞬時に気化させて、気化ガスをパルス状でGCに導入できる点である[12]。

#### 4. FT-IR による露光中の脱保護反応の観察

露光中のレジストの脱保護反応解析装置については昨年フォトポリマーコンファランスにて詳しく発表した[17]。FT-IRにHg-Xeランプ光源を取り付けた。測定光路の途中に248nmのフィルターを通過した光(半値幅5nm)をレンズを用いて照射し、ビームスプリッターによりウェハに直角に照射する構造を有している。照度はウェハ表面において1.0mW/cm<sup>2</sup>であった。

### 5. 実験および結果

#### 5.1 QCM による露光中アウトガスの観察

本システムを用いて248nm対応化学増幅レジストの露光中のレジストの質量変化の観察を試みた。検討に用いたレジストは248nm対応の化学増幅レジストでPHSをベースポリマーとし、保護基にアセタール基を用いた。

PAGはdi(4-chlorophenylsfonyl)diazomethane(DCPSD)を用いた。このレジストを14mmのQCM基板上に700nmの厚さで塗布した。プリベークは90、90秒とした。PAGの露光における反応スキームを図4(a)に、保護基の露光中脱保護反応の反応スキームを図4(b)に示す。

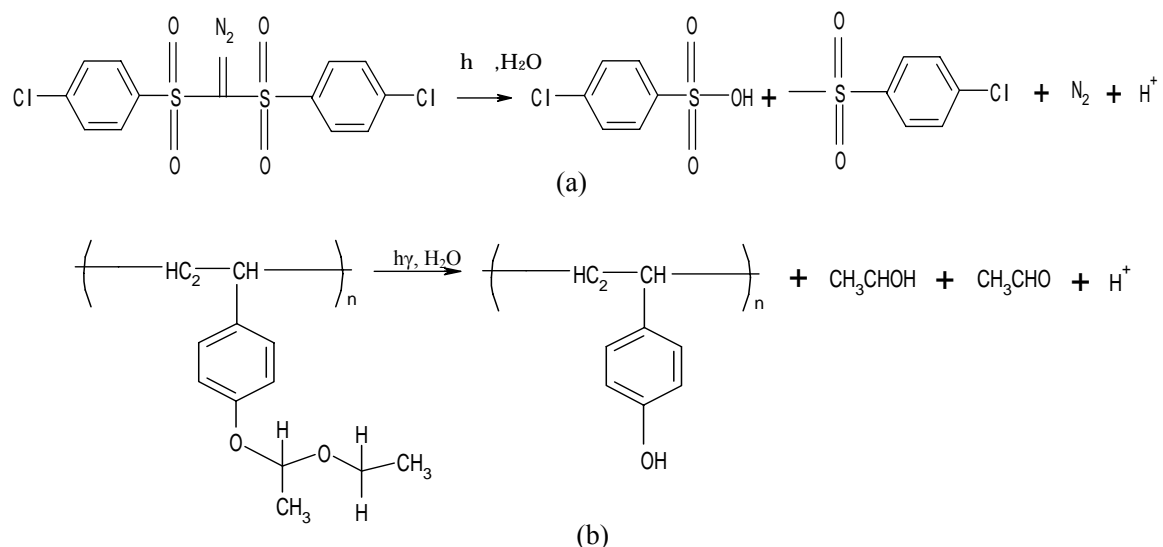


図4 反応スキーム (a) PAGの露光による反応 (b)保護基の露光中の脱保護反応

表2 実験条件

Resist	KrF CA resist
Base polymer	PHS
Protection Group	1-Ethoxyethyl(Ethyl acetal)
PAG	bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane(BCHSDM)
Pre-bake	90 ,90s
Thickness	700nm
Exposure	1.0mW/cm <sup>2</sup> at 248nm

本レジストを UVES-2000 を用いて露光し、露光中の QCM 基板の共振周波数の変化からレジストの質量変化量を Sauerbey の式[18-19]で計算した。図 5 に得られた露光時間と共振周波数の関係を示す。また図 6 に単位面積あたりのアウトガス放出量(質量変化量)と露光量の関係を示す。

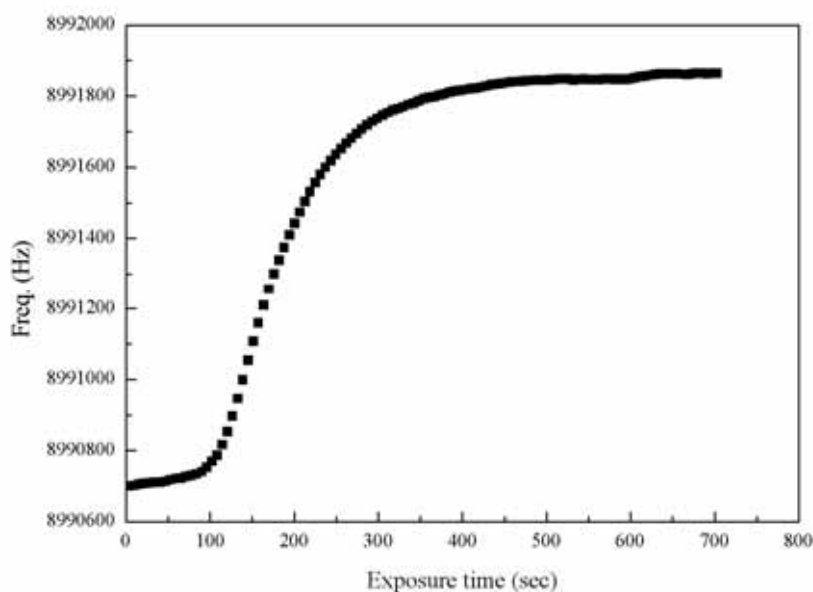


図 5 測定時間と周波数の関係

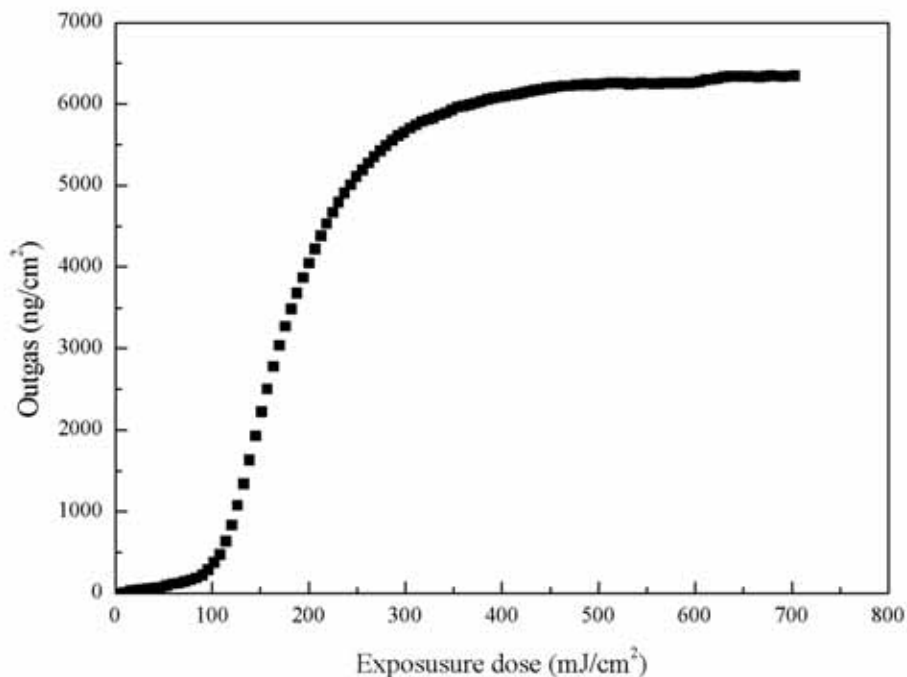


図6 アウトガス量と露光エネルギーの関係

本レジストでは露光エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>程度でレジスト膜の質量減少(アウトガス放出)が始まり、300mJ/cm<sup>2</sup>程度でほぼ放出が完了することが分かった。

## 5.2 GC-MS によるアウトガス成分の分析

捕集条件について示す。6 インチSi基板に本レジストを 700nmの厚さに塗布し、UVES-2000のアウトガス捕集用チャンバーにセットした。1 露光エリアは10mm×10mmで9ショット露光した。1 ショットの露光量は十分脱保護が起こる様に 600mJ/cm<sup>2</sup>とした。パージガスは高純度N<sub>2</sub>ガスを用いて 1 ㍈/minの速度で捕集チャンバー内に導入し、真空ポンプを用いて、同じく 1 ㍈/min の速度で捕集管に補足した。分析条件について示す。アウトガスの脱離はP&T装置(JTD-505 日本分析工業社製)を用いた。捕集管をあらかじめ 230 に加熱されたP&Tにセットし、10 分間パージ・アンド・トラップを行い脱離した揮発成分を-60 に冷却された石英ウールの充填された 2 次トラップ管に吸着・濃縮した。次いで 255 のパイロヒールを用いて高周波誘導加熱(キュリーポイント加熱)を行いトラップされた揮発成分を熱脱離し、GC-MSに導入して分離分析を行った。

GC-MS の条件を以下に示す。

GC-MS: GC-17A/QP-5000(島津製作所製)

カラム: DB-WAX(0.25mm×60mm)

カラム流量は1.0 ㍈/min、スプリット比は 1:50 とした。またスタンダードとしてC<sub>14</sub>を

(C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>: Tetradecane) 6mgを投入した。ブランクはSi基板のみからのアウトガスを捕集・分析し、得られた露光サンプルからブランク分を差し引いて結果の補正を行った。

図7に標準のMass98におけるクロマトグラム(リテンションタイム 15-24min)におけるクロマトグラムを示す。C<sub>14</sub>のクロマトピークがきれいに得られている。図8にKrF対応化学増幅レジストからの露光時におけるアウトガスのクロマトグラムを示す。

また表2にレジストからのアウトガス成分の分析結果を示す。主なアウトガスとしてはPGMEA, Ethanol, Acetaldehyde, Dichloromethane, Acetoneなどであった。図9に未露光時、および露光時のアウトガスの成分比率、図10に単位面積あたりのレジストからのアウトガス量の比較をそれぞれ示す。露光されたレジストからはPGMEAが 1976ng/cm<sup>2</sup>検出された。これはレジストの溶媒が蒸発したものと思われる。Ethanolが 2339ng/cm<sup>2</sup>, Acetaldehydeが 180ng/cm<sup>2</sup>検出された。これらのアウトガスは本レジストに用いられている保護基(エチルアセタール)の活性化エネルギーが低く、露光中においても脱保護反応が起こったことによる脱保護反応由来のアウトガスと思われる。また、PAGが分解して発生したと思われるDichloromethaneも検出されている。

アウトガスの総量は 5662ng/cm<sup>2</sup>であり、QCMによる測定で得られたアウトガスの総量 6347ng/cm<sup>2</sup>とほぼ同じ量であることが分かった。このことからQCMで得られた質量変化分はそのほとんどがアウトガスとして放出された事が分かった。

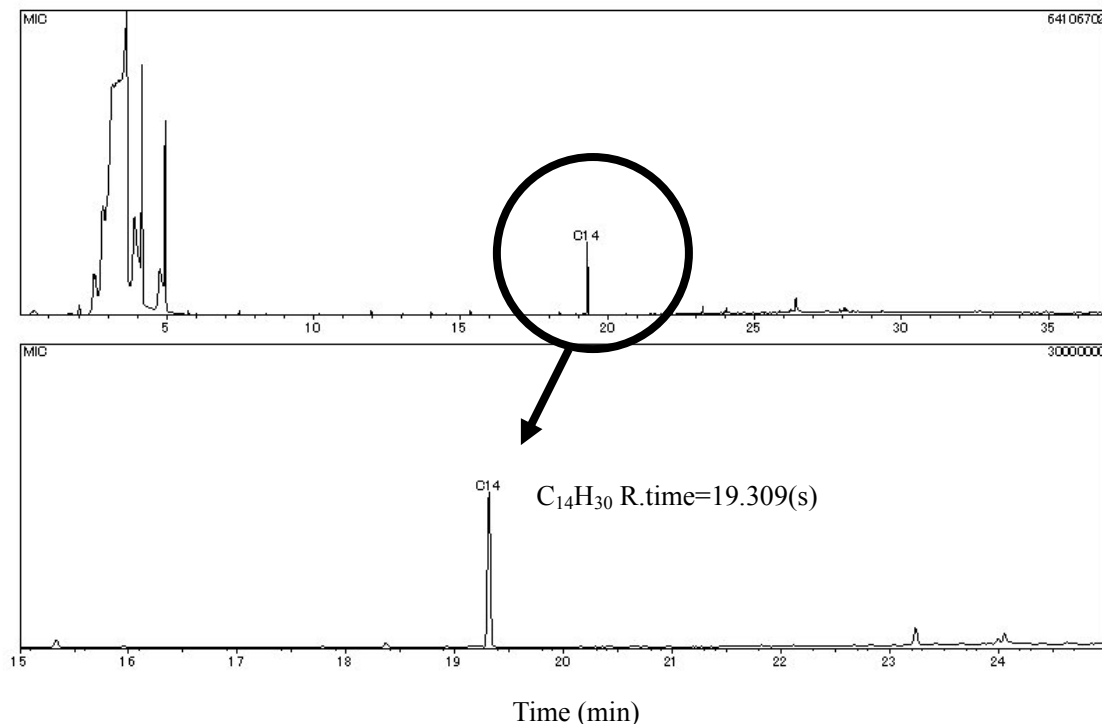


図7 スタンドのクロマトグラム

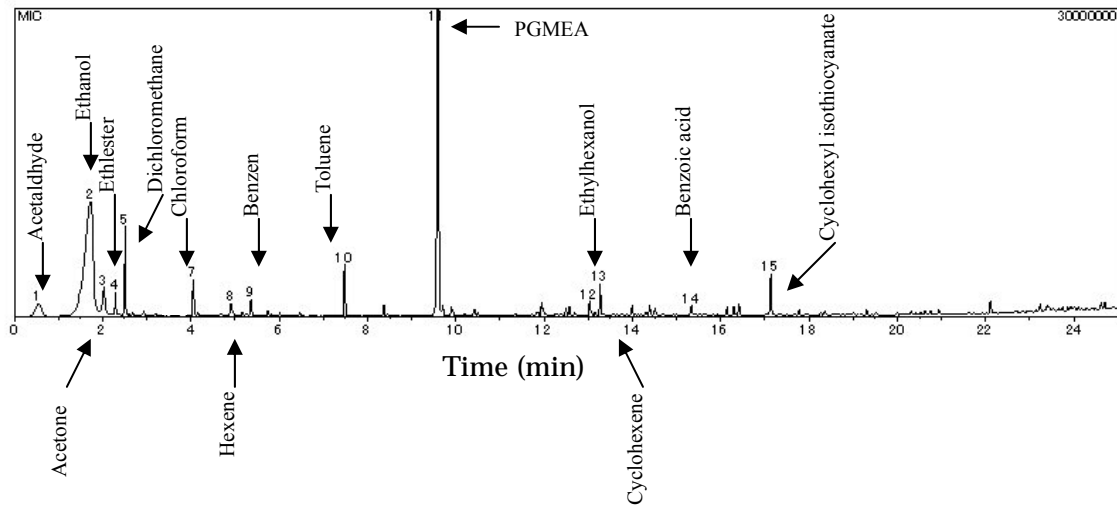
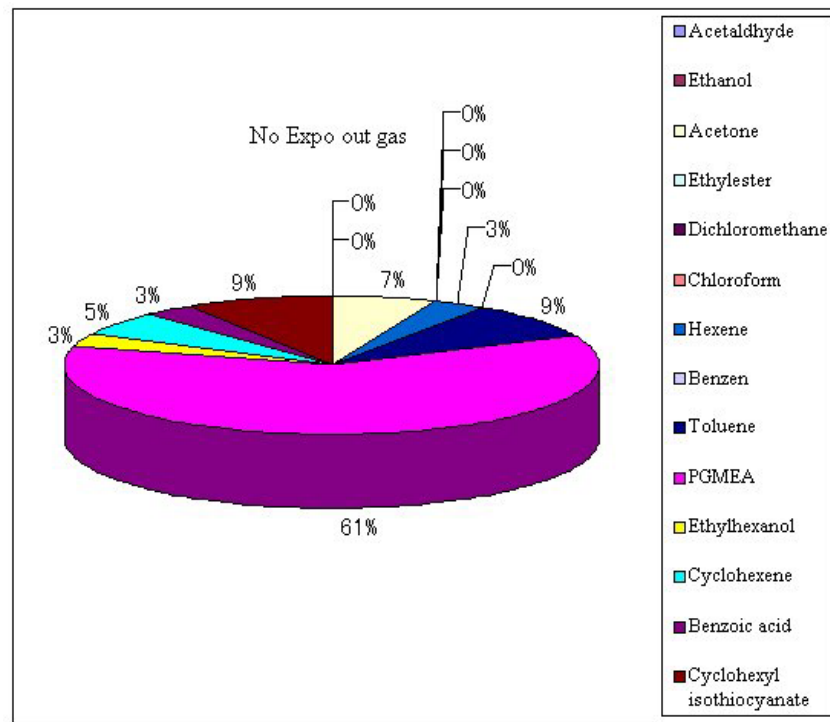


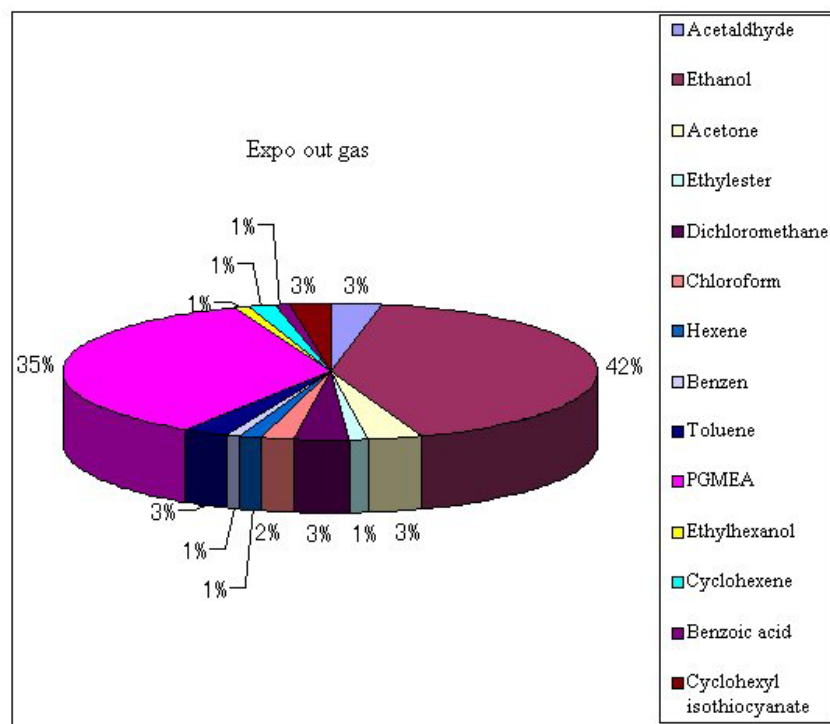
図 8 KrF Resist からの露光中アウトガスのクロマトグラム

表 2 アウトガス分析結果

Material	NO Exposure				Exposure				Expo-NO Expo ng/cm <sup>2</sup>
	Area	%		ng/cm <sup>2</sup>	Area	%	ng	ng/cm <sup>2</sup>	
Acetaldehyde	0	0.00	0	0	11912631	3.18	1621	180	180
Ethanol	0	0.00	0	0	154662139	41.31	21049	2339	2339
Acetone	6910112	6.53	940	104	12338918	3.30	1679	187	82
Ethylester	0	0.00	0	0	3935353	1.05	536	60	60
Dichloromethane	0	0.00	0	0	12966561	3.46	1765	196	196
Chloroform	0	0.00	0	0	7314641	1.95	996	111	111
Hexene	3014700	2.85	410	46	4487028	1.20	611	68	22
Benzen	0	0.00	0	0	3877372	1.04	528	59	59
Toluene	9156837	8.65	1246	138	10243687	2.74	1394	155	16
PGMEA	64728111	61.13	8809	979	130656222	34.90	17782	1976	997
Ethylhexanol	3673763	3.47	500	56	3537539	0.94	481	53	-3
Cyclohexene	5757509	5.44	784	87	5599181	1.50	762	85	-2
Benzoic acid	3231393	3.05	440	49	3351744	0.90	456	51	2
Cyclohexyl isothiocyanate	9418582	8.89	1282	142	9536458	2.55	1298	144	2
Total	105891007	100.00	14411	1601	374419474	100.00	50957	5662	4061



(a)



(b)

図9 アウトガスの成分比率(a)未露光時 (b)露光時

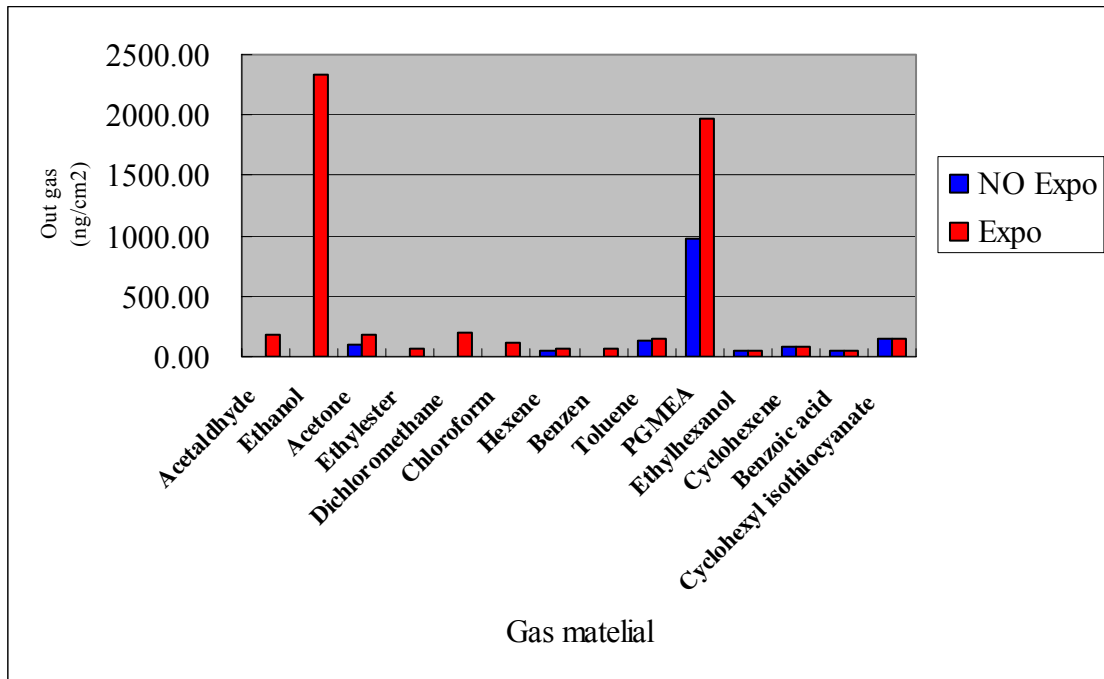


図 10 アウトガスの成分別放出量

### 5.3 FT-IR による露光中のレジストの脱保護反応の観察

FT-IRで測定した露光量と保護基の保護率関係を図 11 に示す。露光量 100mJ/cm<sup>2</sup>程度において脱保護反応が始まり、300mJ/cm<sup>2</sup>においてほぼ脱保護反応は完了する事が分かる。

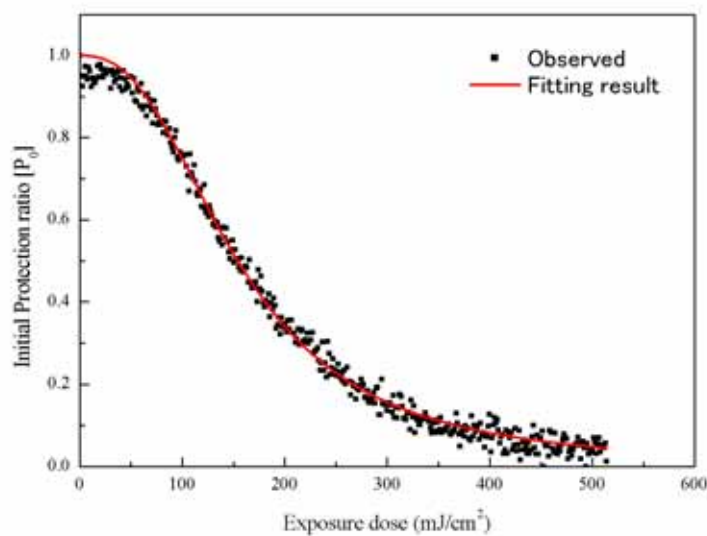


図 11 露光量と保護率の関係

式(2)に示す露光量と保護基の関係を示すフィッティング式を用いてフィッティングすると

$$[P_0] = \frac{1}{1 + \left(\frac{E}{a}\right)^b} \quad (2)$$

a=154.1631 b=2.530429 が得られた。

図 6 および図 11 において同じ露光エネルギー量を消去して、アウトガス量と保護基の関係を求めた。その結果脱保護量に対するアウトガス量はほぼ線形の関係が得られた。このことから QCM の質量分析結果から得られたアウトガスはそのほとんどが脱保護反応に由来するものであることが確かめられた。

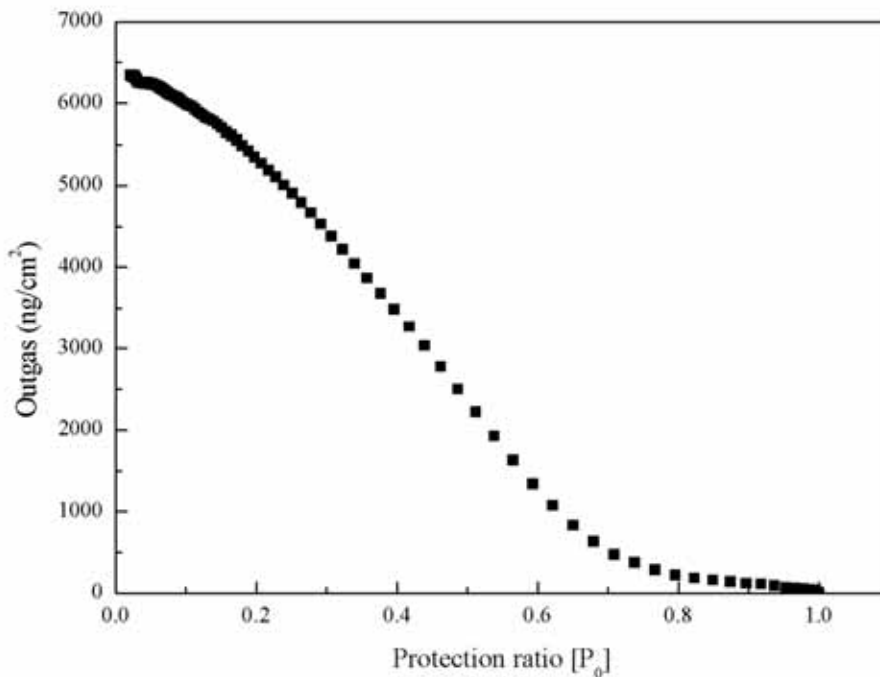


図 12 アウトガス量と保護率の関係

## 6. まとめ

水銀キセノンランプ光源を搭載した 248nm 反応解析用露光ツールに QCM 質量分析ユニットを取り付け、露光中のフォトレジストの質量変化量を追跡することで、248nm 対応化学増幅レジストからどの程度のアウトガスが露光中のレジストから生じるのかを検討した。また、露光中にレジストから生じるアウトガスを TENAX 吸着材に捕集し、GC-MS を用いてその成分の特定を行った。さらに、露光中のレジストの反応を脱保護反応解析装置 PAGA-100 により観察し、アウトガスの放出と脱保護反応の関係を調べた。その結果、QCM の解析結果からは露光量 100mJ/cm<sup>2</sup> 程度

でガスの放出が始まり、300mJ/cm<sup>2</sup> 程度の露光量でほぼガス放出が終了することがわかった。その質量変化はFT-IRによる脱保護反応の観察結果から、脱保護反応に由来することが分かった。また、その主成分はGC-MSの分析結果から溶媒のPGMEA、脱保護反応により発生したEthanol, Acetaldehydeなどであることが確かめられた。本解析システムを用いることで露光中のレジストからのアウトガスを質量変化として把握することが可能であることが確かめられた。今後は、193nm対応レジストについて検討を行う予定である。

## 謝辞

レジスト材料をご提供下さった東京応化工業(株)の田村技術主任に感謝いたします。実験に協力頂いた弊社プロセス開発グループ研究員の甲斐氏に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] R. R. Kunz, and D. K. Downs, *J. Vac. Sic. Technol*, **6** (1999) 17.
- [2] F. M. Houlihan, I. L. Rushkin, R. S. Hutton, A. G. Timko, O. Nalamasu, E. Reichmanis, A. H. Gabor, A. N. Medina, S. Malik, M. Neiser, R. R. Kunz, and D. K. Downs, *Proc. SPIE* **3678** (1999) 264.
- [3] H. Ito and C. G. Willson, *ASC Symp. Ser. 2* (1984) 11.
- [4] R. A. Ferguson, C. A. Spence, Y. S. Shacham-Diamand and A. R. Neureuther, *Proc. SPIE* **1086** (1989) 262.
- [5] R. A. Ferguson, C. A. Spence, E. Reichmanis, L. F. Thompson and A. R. Neureuther, *Proc. SPIE* **1262** (1990) 412.
- [6] C. A. Spence, S. A. MacDonald and H. Schlosser, *Proc. SPIE* **1262** (1990)344.
- [7] M.Yamana, T. Itani, H. Yoshino, S. Hashimoto, N.Samoto, and K. Kasama, *Proc. SPIE* **3094** (1997) 296.
- [8] A. Sekiguchi, C. A. Mack, M. Kadoi, Y. Miyake and T. Matsuzawa, *Proc. SPIE* **3999** (2000) \*\*\*.
- [9] F.M.Houlihan, I. L. Rushkin, R. S. Hutton, A. G. Timko, O. Nalamasu, E. Reichmanis, A. H. Gabor, A. N. Medina, S. Malik, and M. Neiser, *Proc. SPIE* **3678** (1999) 264.
- [10] Y. Itakura, Y. Kawasa, and A. Sumitani, *Proc. SPIE* **5039** (2003) 524.
- [11] M. Shirai, T. Shinozuka, M. Tsunooka, and T. Itani, *Proc. SPIE* **5376** (2004) in press.
- [12] N. Oguri, *SEMI Technology Symposium Sec. 2* (2003) 41.
- [13] GL Science, Product catalog. (2003) 18.
- [14] A. Sekiguchi, Y. Miyake, and M. Isono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 1392.
- [15] Y. Miyake, M. Isono, and A. Sekiguchi, *Proc. SPIE* **4345** (2001) 1001.
- [16] Y. Miyake, M. Isono, and A. Sekiguchi, *Journ. Photopolymer* **14** (2001) 463.
- [17] A. Sekiguchi, Y. kono, and Y. Sensu, *Journ. Photopolymer* **16** (2003) 209.
- [18] M. Yang, and M. Thompson, *American Chem. Soc.*, **9** (1993) 802.
- [19] J. Rickert, A. Brecht, and W. Gopel, *Anal. Chem.* Vol. **69**, 7 (1997) 1441.