

MALDI-TOFMSと熱分解GC-TOFMSによる 半導体プロセス用フォトレジストの分析

関連製品:質量分析計(MS)

はじめに

半導体微細化の要求に伴い、フォトリソストには高解像性、低Line Width Roughness (LWR)、および高いパターン安定性が求められている。これに対応するため、酸発生剤 (PAG: Photo Acid Generator) をポリマー主鎖または側鎖に共有結合で固定化したPAGバウンドコポリマーが注目されている。Figure1にそのモデルサンプルのモノマー構造式を示す。主骨格は現在主流であるArFエキシマレーザー向けのメタクリレートである。光酸発生モノマーではトリフェニルスルホニウム ($C_{18}H_{15}S^+$) の光分解により生成されたプロトンを受容したスルホネート基 ($-SO_3^-$) が受容してスルホン酸を生成する。脱離モノマーでは触媒媒反応により保護基のエチルシクロペンチル基 ($-C_7H_{13}$) が脱離し、ヒドロキシル基が露出することでアルカリ現像液に可溶となる。

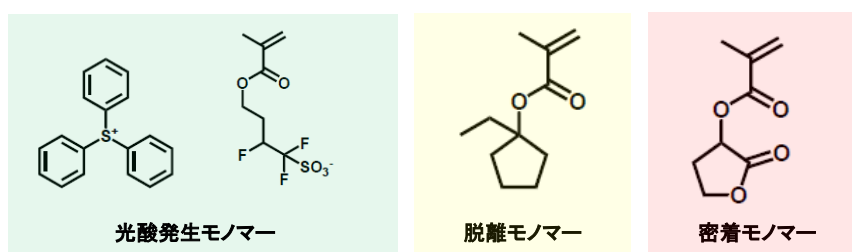


Figure 1 フォトレジスト用モデルポリマーのモノマーの構造式

このような高機能性ポリマーの設計および品質保証のためには、モノマーや末端基の組成や構造の詳細な評価が重要となる。本MSTipsではMALDI-TOFMSと熱分解-GC-TOFMSによる分析例を紹介する。MALDI-TOFMSでは高分子量領域まで分子イオンを観測可能である。コポリマーの場合得られるマスペクトルは複雑になるが、msRepeatFinderのケンドリックスマスディフェクト(KMD)解析により繰り返し組成を可視化、重合度や末端基組成の情報を効率良く取得可能である。熱分解-GC-MSではモノマーや末端基に由来する部分構造の情報を取得可能である。検出される熱分解物の中にはNISTライブラリー未登録成分も多いが、msFineAnalysis AIのAI構造解析により、これら成分の自動構造解析が可能である。

実験

MALDI-TOFMSの測定条件をTable 1に、Py-GC-TOFMSの測定条件をTable 2に示す。

Table 1 MALDI-TOFMSの分析条件

Sample preparation	
Sample solution	10 mg/mL with THF
Matrix solution	DCTB 20 mg/mL with THF
Spotting volume	1µL (mixed sample/matrix = 1/10)

Mass Spectrometer : JMS-S3000 (JEOL)	
Ion flight path	Spiral
Ionization	Negative
Mass Range	<i>m/z</i> 500-4000

Table 2 熱分解-GC-TOFMSの分析条件

Pyrolyzer : EGA/PY-3030D (Frontier Lab)	
Sample amount	0.2mg
Furnace Temperature	600°C
Gas Chromatograph : 8890A GC (Agilent Technologies)	
Column	ZB-5MSi (Phenomenex), 30x0.25x0.25
Oven Temperature	40°C(2min)-10°C/min -320°C(30min)
Split ratio	100 : 1

Mass Spectrometer : JMS-T2000GC (JEOL)	
Ion Source	EI/FI combination ion source
Ionization	EI : 70eV
	FI : FI emitter, Flashing 12mA 30msec
IS Temperature	EI : 250°C, FI : No heating
GC-ITF Temperature	250°C
Mass Range	<i>m/z</i> 10-800

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

MALDI-TOFMSの結果

Figure 2にモデルサンプルのマススペクトルを示す。各モノマーに由来する繰り返し単位がピーク間の質量差として観測された。光酸発生モノマーについては538u差 ($C_{26}H_{25}F_3O_5S_2$)に加え、PAG成分が脱離してNaに置換した298u差 ($C_8H_{10}F_3O_5SNa$) が観測された。さらに脱離モノマーの182u差 ($C_{11}H_{18}O_2$) と密着モノマーの170u差 ($C_8H_{10}O_4$) が観測され、マススペクトルは4元系コポリマー様の複雑なものとなった。

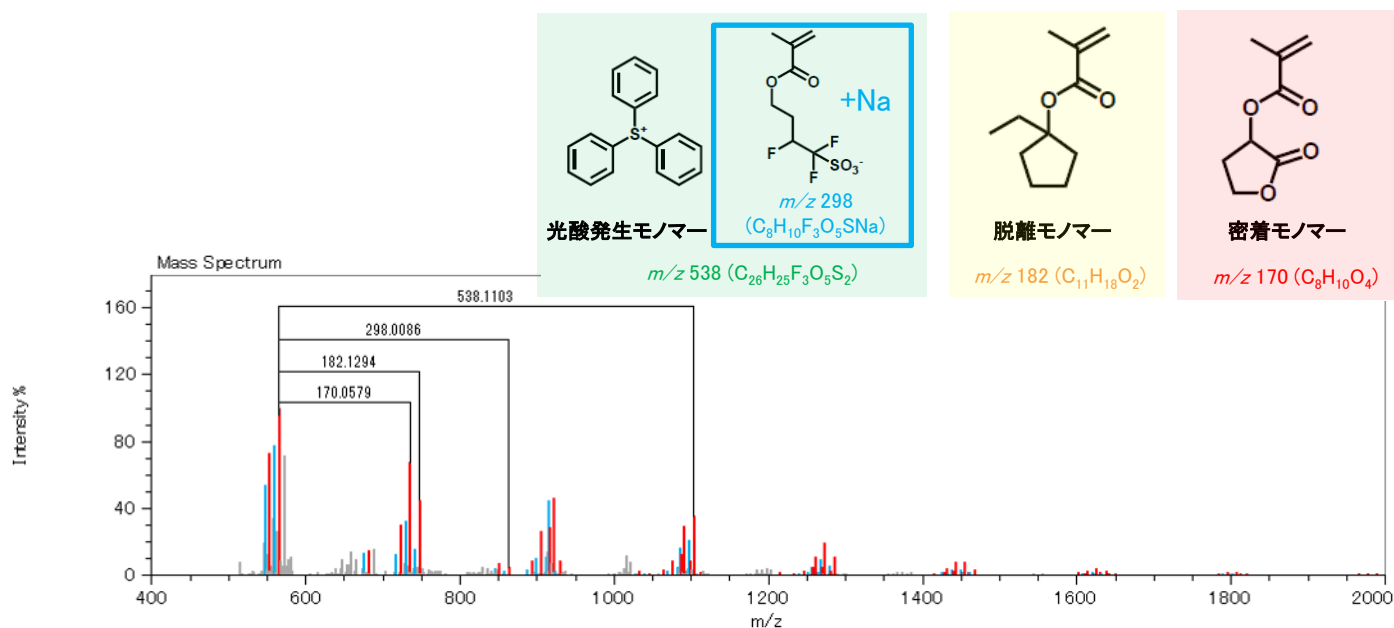


Figure 2 PAGバウンドコポリマーのマススペクトル

Figure 3にKMDプロット(Base unit $C_{11}H_{18}O_2$)を示す。サークルはマススペクトル中のイオンピークに対応しており、サイズはイオン強度、色は末端基の違いを表している。また4本の矢印は各繰り返し単位が1つ増えた場合のKMDプロット内のシフトする方向を示しており、括弧内の数字はシリーズAの光酸発生/脱離/密着の各モノマーの重合度を示している。この様にKMDプロットは繰り返し単位によるつながりを可視化し、末端基の異なるシリーズを分類することで、ポリマー全体の組成を容易に把握することが可能であった。

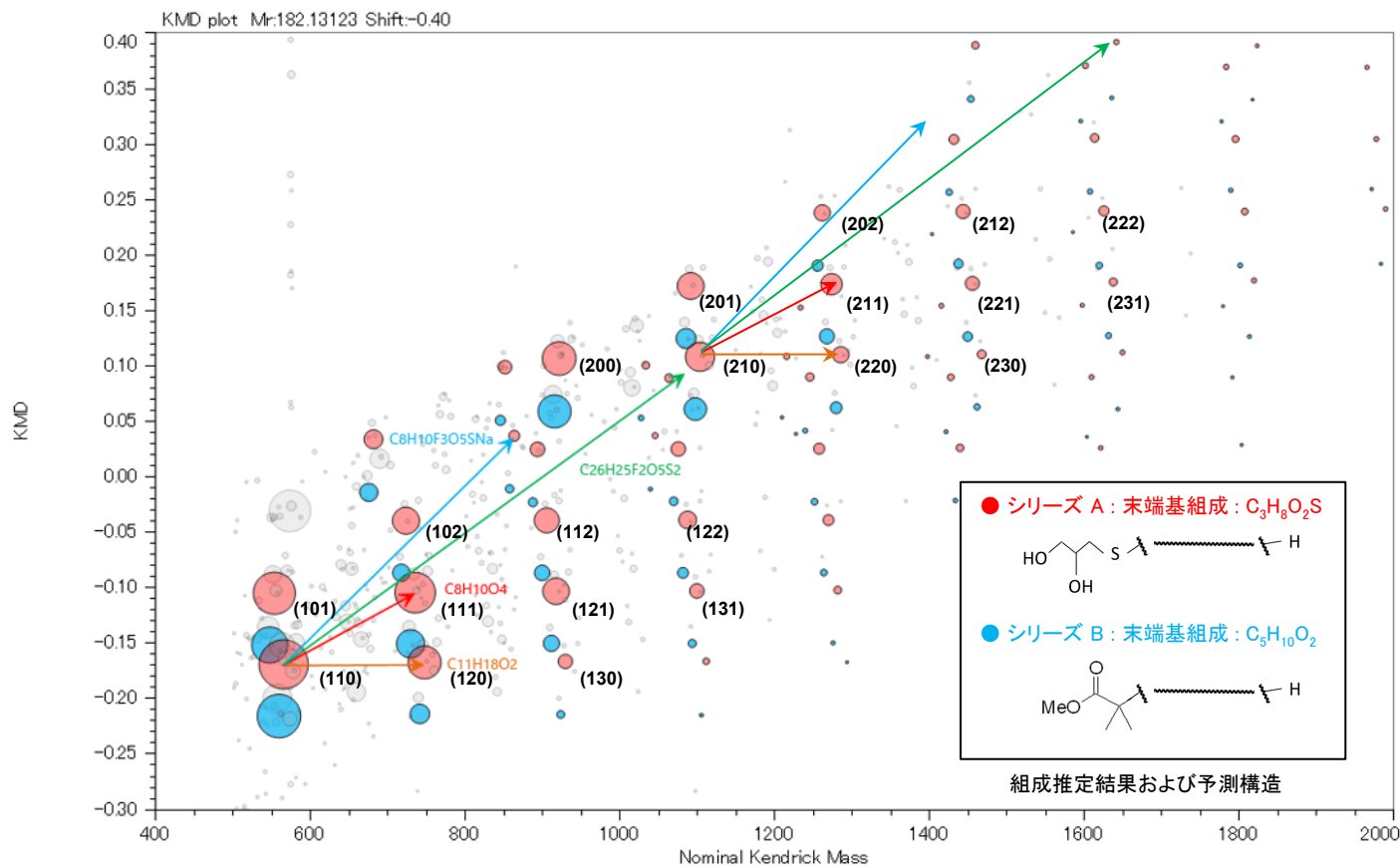


Figure 3 PAGバウンドコポリマーのKMDプロット

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

熱分解-GC-TOFMSの結果

Figure 4にTICクロマトグラムおよび主要ピークの定性結果(構造式)を示す。光酸発生/脱離/密着の各モノマーの部分構造に由来する熱分解物を定性することができた。ピークID027の密着モノマーはNISTライブラリー未登録であったが、AI構造解析により構造式を導出することができた。

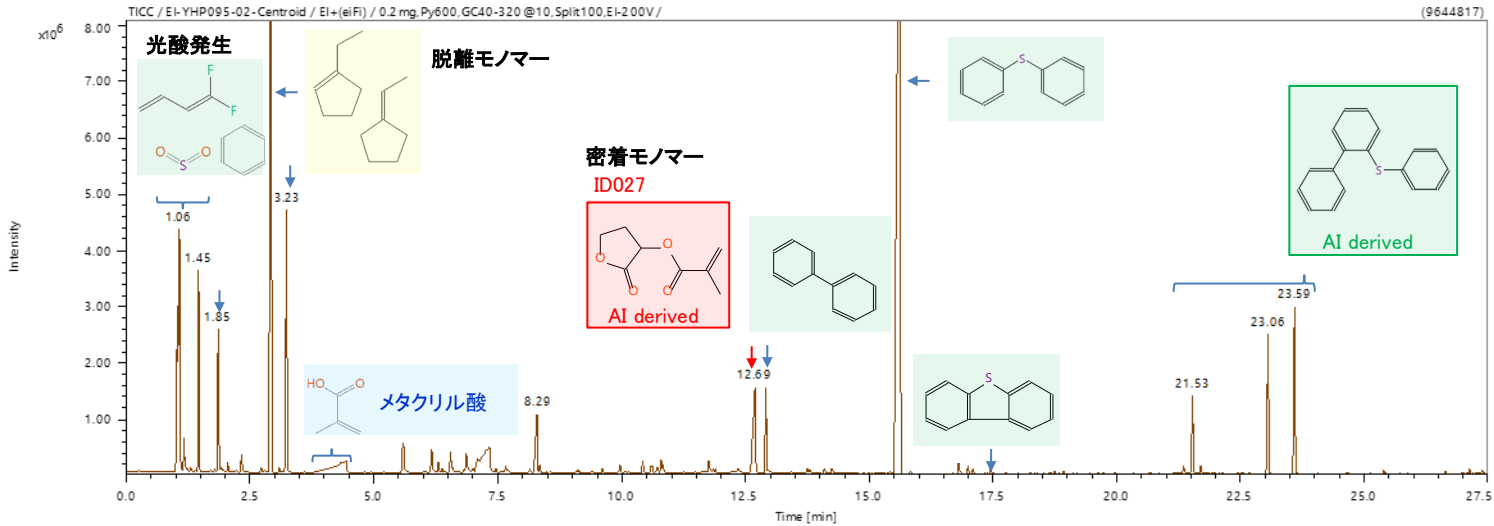


Figure 4 PAGバウンドコポリマーのTICクロマトグラム

Figure 5にピークID027のAI構造解析結果の候補リストを示す。正解の構造式をAIスコア831、1293候補中9位として導出することができた。

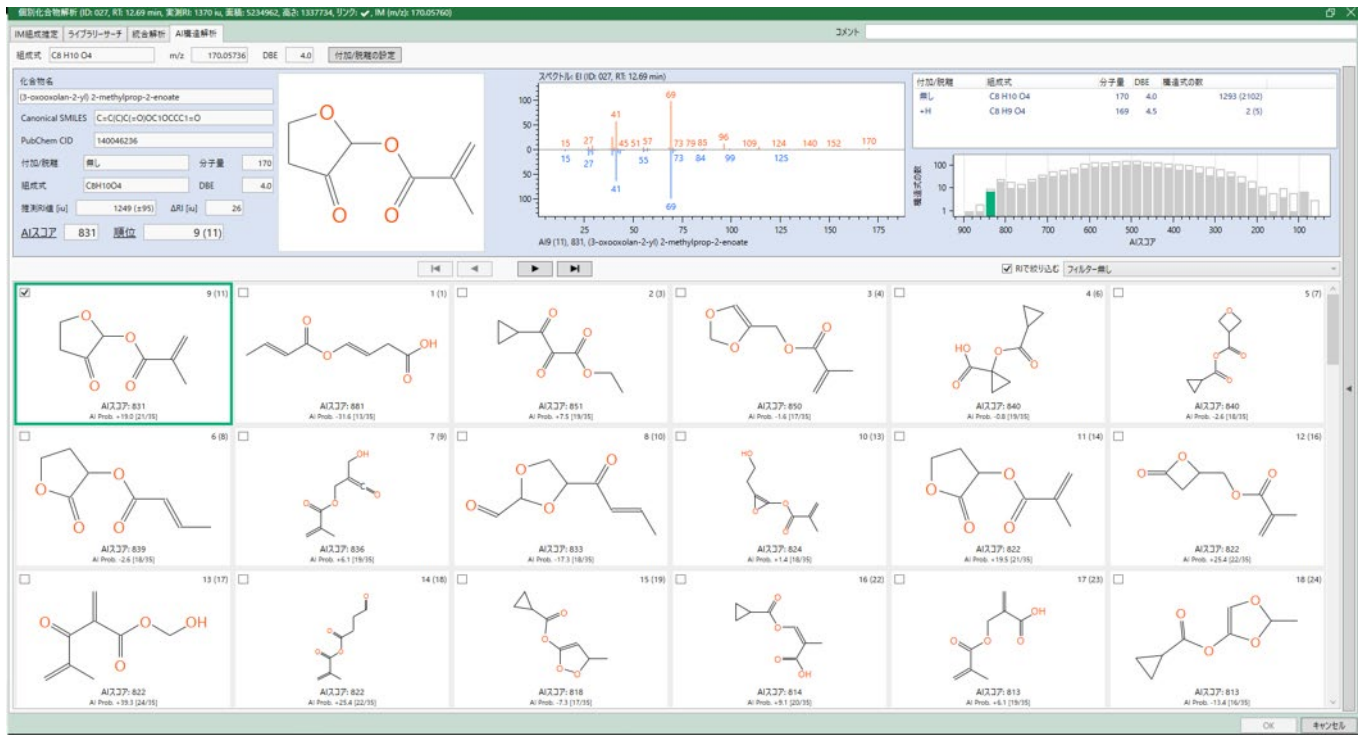


Figure 5 ピークID027のAI構造解析結果の候補リスト

まとめ

MALDI-TOFMSと熱分解-GC-TOFMSによりモデルポリマーの分析を行った。前者からは繰り返し組成や末端基組成を含むポリマー全体の組成を容易に把握することが可能であり、後者からはその部分構造の情報が得られ、組み合わせることでより詳細な定性情報の取得が可能であった。

謝辞

PAGバウンドコポリマーのモデルサンプルを提供いただいた東洋合成工業株式会社に深く感謝いたします。

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。