

表面分析研究会 PSA-11

TOF-SIMS WG

- 質量校正の標準化の進捗
- 次のテーマについて

古河電気工業株式会社
 大友 晋哉
 コニカミルタテクノロジーセンター(株)
 伊藤 博人
 TOF-SIMS WG

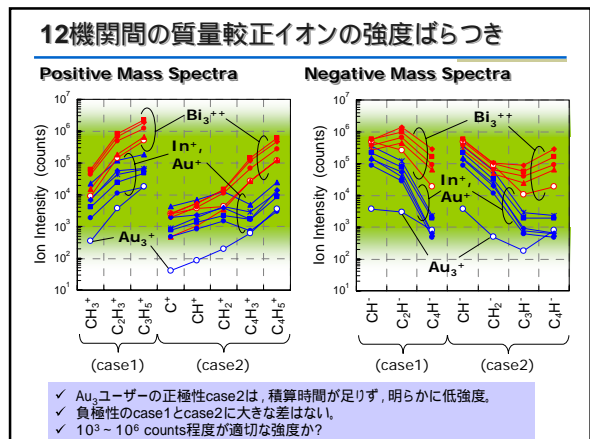
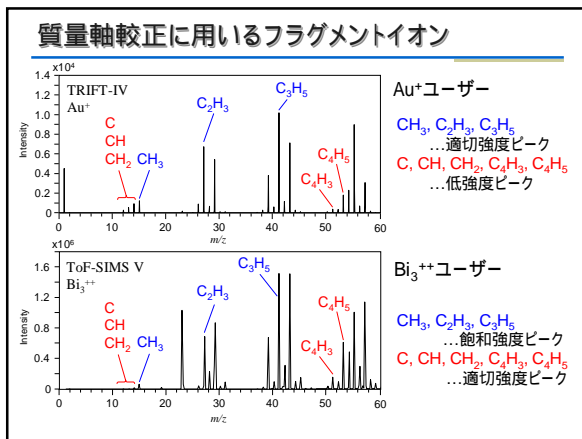
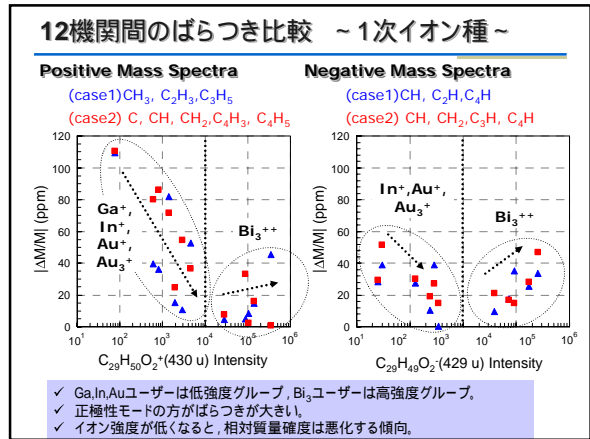
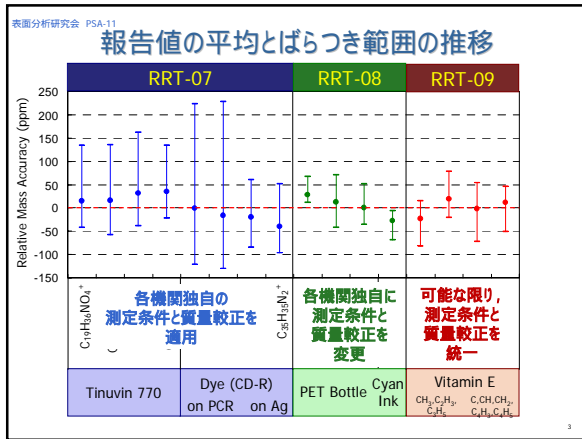
表面分析研究会 PSA-11

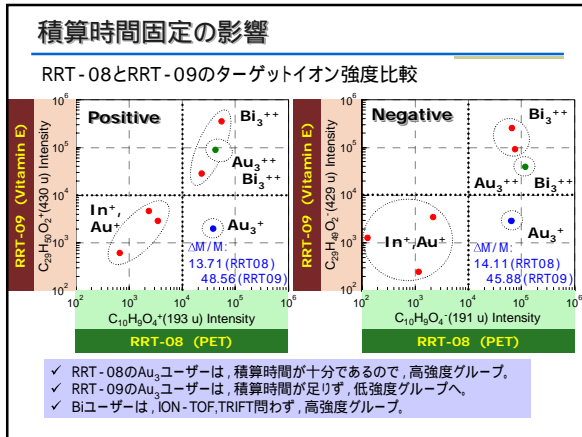
測定条件と質量較正法の経緯

2007年7月 RRT-07	第1回ラウンドロビンテスト ・CD-R色素層, 反射層 ・Tinuvin770(光安定剤)	各機関独自の測定条件と質量較正を適用
2008年7月 RRT-08	第2回ラウンドロビンテスト ・PETボトル ・IJプリンターシアンインク	各機関独自に測定条件と質量較正を変更
2009年11月 RRT-09	第3回ラウンドロビンテスト ・薬剤(ビタミンE)	可能な限り、測定条件と質量較正を統一

1次イオン源は、任意。
 ラスターサイズ: 200x200 um²
 積算時間: 200 s で統一。

質量較正ピークを2水準で統一。
 (case1) CH₃, C₂H₃, C₃H₅
 (case2) C, CH, CH₂, C₄H₃, C₄H₅





RRT-09のまとめ

質量校正ピークと積算時間を統一しても、機関間でのばらつきは低減しなかったため、その要因の洗い出しを行った。

サンプルを溶媒で溶かす作業方法の機関差
 正しくサンプリングされていないと思われるスペクトルあり。
 質量値の読み取りの個人差と解析ソフトによる依存性
 ばらつきの低減はならなかったが、報告ミスを防げる。

各機関での繰り返し精度の評価
 装置状態の確認のため、繰り返し測定は必要。
 各機関で使用した機種や1次イオン種の違いの影響
 積算時間を固定したことによる影響
 低質量側の質量校正ピークや
 高質量側の分子イオン種ピークの強度
 質量校正ピーク、ターゲットイオンの選択方法

スクリーニング的な要素
 強く相関している。

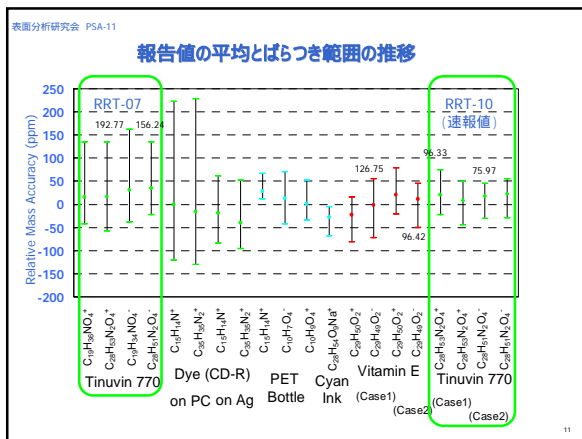
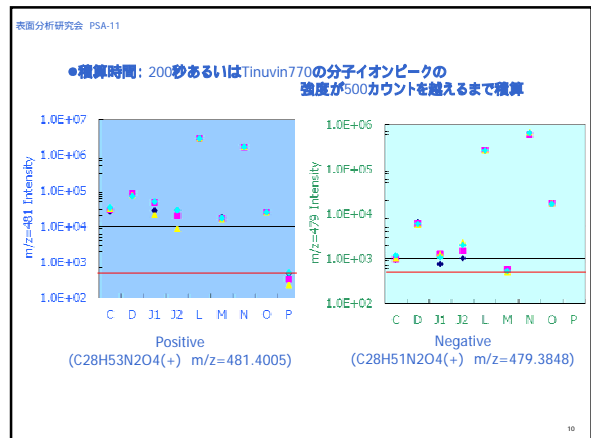
表面分析研究会 PSA-11

RRT-10進捗

各機関の調整方法に依存しない試料、形態、高感度
 伊藤が作成
 (シリコンウエハ上にスピコートにて製膜したTinivin770)

- 校正ピークは固定 RRT-09と同じ
- ピーク読み取りを固定 一人に固定
- 積算時間 最低ピーク強度を決める
 測定時間: 200秒あるいはTinivin770の分子イオンピーク強度が500カウントを超えるまで積算
- 繰り返し性評価 n=4で測定

11機関に送付しました



表面分析研究会 PSA-11

RRT-10今後

- 各機関の調整方法に依存しない試料、形態、高感度
 伊藤が作成(シリコンウエハ上にスピコート)
 標準物質の作成は課題
- 校正ピークは固定 RRT-09と同じ
- ピーク読み取りを固定 一人に固定
 これから提出していただいたデータを読み取ります(島根大 青柳先生のご協力)
- 積算時間 最低ピーク強度を決める
 測定時間: 200秒あるいはTinivin770の分子イオンピーク強度が500カウントを超えるまで積算
- 繰り返し性評価 n=4で測定

●ISO規格、文献との対比

表面分析研究会 PSA-11

WGの今後の活動予定

- 質量校正について
 - 提出していただいたデータのまとめ(実用的な質量校正の指針を提示)
 - NPLの研究との比較: 論文勉強会とシンクロさせてまとめ方を検討
 - ISO規格との比較
 - RRT-10までの標準化に関する知見をまとめ、普段の業務(未知物質)の同定について検証を行ったかどうか
- 標準化、規格化に対して
 - クリアしなければならない条件(の指針、目安)をクリアにする
 - 校正イオン
 - 積算時間(ピーク強度)
 - 積算範囲など
 - このような形でやれば相対質量精度を±50ppm以下になる、という形より精度を上げるためにはどうすればいいか
 - このくらいの精度で行うためには をおさえる

14

表面分析研究会 PSA-11

2007.6@軽井沢

TOF-SIMSアンケート集計結果

・Q4 TOF-SIMSに興味がある方は、どの技術分野に興味がありますか？

回収回答総数: 36

技術分野	興味度 (平均)
表面化学種の同定解析	3.7
XPSなど他手法との相補性	3.7
サブミクロンの微小領域分析	3.4
C ₆₀ スバタによる低損傷	3.3
デブスプロファイリング	3.3
表面化学種の定量的解析	3.3
Au, Bi, C ₆₀ などの	3.3
クラスターイオンによる高感度化	3.3
イメージング	3.3
デブスプロファイリング	3.2
最新装置の技術動向	3.1
標準化の動向 (質量軸校正など)	2.9

14

表面分析研究会 PSA-11

TOF-SIMSアンケート集計結果 2011.6@大阪

技術分野	興味度 (平均)
表面化学種の同定解析	3.3
XPSなど他手法との相補性	3.1
サブミクロンの微小領域分析	3.0
C ₆₀ スバタによる低損傷	2.9
デブスプロファイリング	2.9
Au, Bi, C ₆₀ などの	2.7
クラスターイオンによる高感度化	2.6
イメージング	2.6
デブスプロファイリング	2.9
最新装置の技術動向	2.9
標準化の動向 (質量軸校正など)	2.8

表面化学種の定量的解析を視野に入れる予定

15

表面分析研究会 PSA-11

- 今後のターゲットを決める(37回研究会)
 - WG内でのヒヤリング
 - 定量: 面密度に興味あり ただし共通の題材、値付けされた標準試料を探すのが難しいかもしれない **次回アイデアを持ち寄る**
 - たとえばSiの水酸基、その他表面処理の官能基
 - シリコン上の金属、有機物はICPやGC/MSと比較した例がある
 - XPSでは難しいもの(微量)
 - 10 μmレベルの繊維上の官能基、一本でみたい
 - 絶縁物測定での最適化
 - データの読み取り方(ピーク位置)、相対質量精度が低質量側と高質量側で異なってくるのは? 装置のパラメータを最適化する
 - リフレクトロンの電圧
 - 装置、人による傾向
 - デッドタイムコレクション(現実的分析で原理まで?)
 - 帯電補正(のダメージ)
 - デブスプロファイル
 - 形状因子
 - 未知物質のスペクトル解析法の議論、データベースなどに興味があることが分かった。

16

表面分析研究会 PSA-11

参加者

パナソニック	川島
三菱ガス化学	梶原
帝人	菅井
島根大学	青柳
NIMS	岩井
三菱化学	阿部
古河電工	大友
コニカミノルタ	伊藤

敬称略

17

表面分析研究会 PSA-11

- 質量校正
 - RRT-09の解析から言えそうなこと
 - 校正に使うフラグメントの指針のようになるか
 - 芳香環のある場合、非対称なピークの読み取りの基準
 - スクリーニング 09でもあっている人はあっている
 - ターゲットイオンの品質と質量校正に使うフラグメントの質
 - 材料の違いによるキャリアレーションピークは違うほうがよいのか
 - ナトリウムがたくさん出ている
- RRT-10の解析: 読み取り固定
 - CH CH3 C2H3 C2H5 C3H3 C3H5 C3H7 C4H3,5,6,7
 - スペクトルを確認し青柳先生と相談
 - 校正使うピークに関するドラフトを作ってメールでお知らせする
- 繰り返しは質量校正のばらつきを含んでいる
- その他、見ておくこと、確認しておくことは
- ピーク形状とソフト上での読み取りの影響

SIMS国際会議 で こういうことは重要だとのコメント

18

表面分析研究会 PSA-11

・定量
アイデア
実際にどのような系を想定するか
どうやって横軸を決めるか？

ウエハ上の無機元素の例は文献多数
大友さんのポスター
ポリマー表面添加剤：偏析が問題

見たくないコンタミ
C60による除去
・基板違いでの感度係数
バイオ系
ITO, Si, SiO₂酸化膜厚違い
PET

貼り合わせ面の測定
標準試料はないのか SAM付きの試料を作ってくれとことはある
青柳先生に調査していただく 3水準 10セット
シロキサンなど シリコンの上でもやることはある Auチオールとか
シロキサン 基板、量違い
ISO関係の情報 較正はISO化 縦軸も
SIMS国際会議報告会
次回研究会前にアドホックミーティング

19

表面分析研究会 PSA-11

Analysis of amine contamination on silicon oxide surfaces using ToF-SIMS

Lu, D.; Mo, Z.-Q.; Xing, Z.-X.; Gui, D.
Applied Surface Science (2004), 233(1-4), 352-359.

Contamination detection and control play a crit. role in achieving the semiconductor industry's roadmap. Compared to metal and particle contamination, knowledge on org. contamination and its detrimental effects is still limited. As the devices are continuously scaled down, org. contamination is increasingly become a major yield-affecting factor. Previous studies of org. contamination on silicon oxide surfaces have focused on total carbon contamination and its effects on gate-oxide integrity. During wafer fabrication process, there are many possibilities for org. contamination. Wet cleaning-induced org. contamination is one of them. In this paper, amine contamination on silicon dioxide surfaces caused by wet cleaning is investigated using thermal desorption-gas chromatog.-mass spectrometry (TD-GC-MS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). A semi-quant. method is adopted to evaluate amine contamination on silicon oxide surfaces. The amt. of amine contamination on the oxide surfaces depends on the wet cleaning process and wafer storage conditions. The effect of amine contamination on the photoresist poisoning is also discussed.

20

表面分析研究会 PSA-11

Influences of water on photoresist surface in immersion lithography technology

Sado, M.; Teratani, T.; Fujii, H.; Iikawa, R.; Iida, H.
Applied Surface Science (2008), 255(4), 1018-1021.

In this study, we evaluated the influence of photoresist-water contact time on the quantity of the photoacid generator (PAG) leached from photoresists into pure water and alteration of the photoresist compn. using LC-MS, XPS, and TOF-SIMS, by employing exposed and unexposed photoresists. As a result, the quantity of PAG leached into pure water increased as the contact time elapsed. Then, it was obsd. by TOF-SIMS that the quantity of the PAG on the photoresist surface decreased as the contact time elapsed. Regarding the ratio of the functional groups on the photoresist surface, the methyladamantyl group decreased but the carboxyl group increased because of exposure, resp. On the exposed photoresist surface, the methyladamantyl group increased as the contact time elapsed. This was strongly related to the phenomenon that the quantity of methyladamantyl group was different between the inside and surface of photoresist.

21

表面分析研究会 PSA-11

・講演委員よりお願い

いま実施しているテーマ(質量較正, 定量)について
“この人の講演が聴きたい”という要望を出してください

飛行時間型質量分析装置のハード、較正についてなど

講演依頼をするのは講演委員サイドで行います

22