



入門講座

分析試験法編-18

二次イオン質量分析法

Secondary Ion Mass Spectrometry

林 俊一
Shunichi Hayashi

新日本製鐵(株) 先端技術研究所
解析科学研究部 主任研究員

1 はじめに

二次イオン質量分析(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)法は高速のイオンビームを試料表面に照射することにより、スパッタリング現象で放出される二次イオンを質量分析することにより試料表面の組成を評価する表面分析法である。以下に、SIMSの特徴を列記する。

- (a) 高感度分析、極微量分析
- (b) 深さ方向分析
- (c) 三次元分析(二次元マッピング+深さ方向分布)
- (d) 同位体分析
- (e) 全元素分析(水素を始めとする全元素を検出可能)

このように多くの特徴を持つSIMSは、その極微量成分の深さ方向分析を広いダイナミックレンジで検出できる特徴を生かして、半導体材料評価などを中心に広く利用されている。しかし、これまで鉄鋼材料評価に十分利用されてきてたとは言い難い。本報告では、SIMSの原理に基づく定量性の困難さを述べる。また、装置の概要を説明し、最近著しく発展してきているSIMSによるイメージング技術による多次元解析の応用例を示す。また、最後に今後の課題をまとめる。

2 二次イオン質量分析法の原理

2.1 イオンスパッタリング

一次イオンは、試料内に侵入しながらエネルギーを失うが、このエネルギーを受けて、固体内の原子が結晶格子のポテンシャル障壁を超えると、格子点から弾き出される所謂ノックオン効果が現れる。このノックオン効果によって表面近傍の原子は固体の外側に放出される。この現象をスパッタリングと呼ぶ。スパッタリング収率とは、入射イオン1個あたりに放出されるスパッタ粒子数である。スパッ

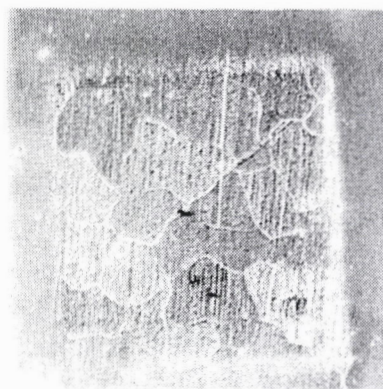


図1 Cs⁺イオンビームによりスパッタされた鋼表面のSEM像¹⁾

タ収率は入射イオンの種類、エネルギー、入射角度に大きく依存すると同時に、固体試料の種類や結晶面方位などにより大きく変化する。鏡面仕上げした銅板にCs⁺イオンを照射した後の表面をSEM観察すると、図1に示す表面トポグラフィーが見られる¹⁾。これは、イオンビームが結晶面方位に対してチャネリングする確率が異なることが原因で発生すると考えられる。

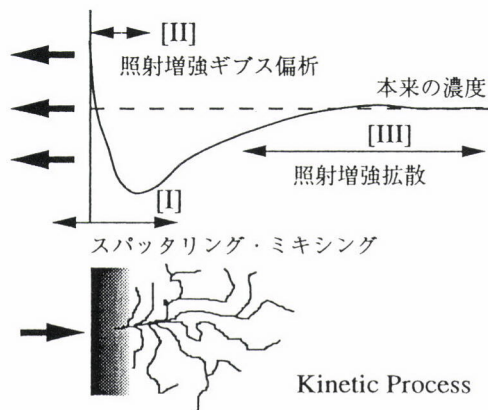
この違いが、スパッタ収率や二次イオン化率の変化を引き起こすことになる。

2.2 合金スパッタリング(選択スパッタリング)

合金のスパッタリングは単一元素で構成される固体と比較すると、はるかに複雑である。イオンビームを十分に照射し、スパッタされて放出される粒子が一定となる定常状態では、次のような過程が混在している(図2参照)²⁾。

- (A) 選択スパッタリング
- (B) 照射誘起ギブス偏析
- (C) 照射誘起拡散

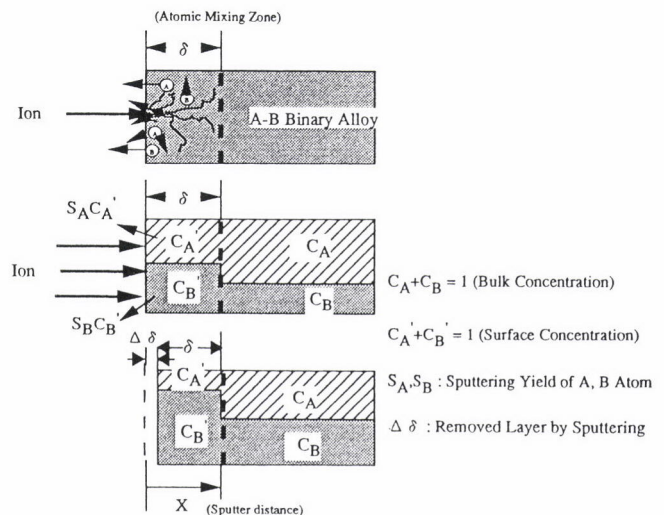
ここでは、選択スパッタリングについて述べる。ここで、図2を見ながら、二元合金ABの場合について考えてみる。

図2 定常状態における表面変質層の組成分布の模式図²⁾

例えば、原子Bと比較して原子Aが選択的にスパッタリングされ易い(I)とすると、スパッタリング中に同時に進行する原子Bの表面偏析により、表面第一層はよりBが富化した組成となる(II)。次に原子Bの表面偏析によって、第二層以下の原子Bの欠乏層が形成される。この欠乏層は、原子Bの表面偏析を抑制すると同時に、深さ方向に生じた濃度勾配によって試料内部から欠乏層への拡散を生じさせる(III)。原子Aと原子Bのスパッタリング収率が異なることで生じる選択スパッタリングについての問題を考える。図3に示すように最表面から δ の深さまでAtomic Mixing Zone(表面変質層)が形成されるとする³⁾。そして、この変質層内での元素A、Bの表面濃度を C_A' 、 C_B' とする。定常状態において C_A' 、 C_B' が変化しないことから、次式が成立していなければならない(Mass Balance Law)。ここで、 S_A 、 S_B はそれぞれ元素A、Bのスパッタリング収率である。

$$\frac{S_A \cdot C_A'}{S_B \cdot C_B'} = \frac{C_A}{C_B} \quad \dots\dots\dots (1)$$

よって、二元合金ではスパッタリングが進行するにつれて、スパッタリング前の表面組成である C_A/C_B から式(1)を満たす C_A'/C_B' へと徐々に変化していき、定常状態において C_A'/C_B' に達することになる。従って、 C_A'/C_B' と C_A/C_B を測定することによりAとBとのスパッタリング収率の比 S_A/S_B が求められることになる。また、定常状態ではスパッタリングにより放出される粒子数の比は本来の表面組成である C_A/C_B と一致するはずである。これらについては、Shimizuらのオージェ電子分光法を用いたCu-Ni合金の選択スパッタリングの存在を明らかにした研究など興味深い内容の報告がある⁴⁾。一方、Fe-Zn合金のように上述した個々のスパッタリング収率の比からなる加成性が成り立たない系も報告されている⁵⁾。

図3 二元合金での選択スパッタリングと表面変質層の形成³⁾

2.3 二次イオン発生

スパッタリングで放出される原子の運動エネルギーは大部分が20eV以下であり、それらのほとんどが中性であるが、ごく一部がイオンとして存在する。これを二次イオンと呼ぶ。二次イオンの発生過程はSIMSの定量分析にとって、重要であるにも関わらず今だ実用的なモデルを得るに到っていない。

ここでは、二次イオン生成を比較的良好に再現されると言われるボンドブレイキングモデルと電子トンネリングモデルについて簡単に概説したい。

2.3.1 ボンドブレイキングモデル

ボンドブレイキングモデルとは、電気的に陰性な元素である酸素と試料内の元素との結合が破れ、正イオンの生成が促進されるという原理に基づくものである。Yuらはポテンシャル曲線交差モデルにより二次イオンの生成機構を考察した⁶⁾。このモデルは、原子衝突における電荷移行過程をLandau-Zenerの提唱した考えに基づいて考察している。即ち、スパッタリングで中性粒子 M^0 と正イオン M^+ が表面から放出される場合を考える。表面からの距離 R_C 離れたところで交差する $M^0 + X^0$ の非断熱共有ポテンシャル曲線 V_1 と $M^+ + X^-$ の非断熱イオンポテンシャル曲線 V_2 が存在する。二次イオン生き残り確率 P^+ は原子単位系を用いると、

$$P^+ = \exp\left(-\frac{2\pi H^{2/3}}{v|a|}\right)_{R=R_C} \quad \dots\dots\dots (2)$$

と表される。詳細は割愛するが、この式に近似を与えて解くと、

$$P^+/G \propto \exp(I_P) \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 G はイオン曲線と共有曲線のそれぞれの

縮退の比であるが、横軸に測定元素のイオン化ポテンシャルをとり、縦軸に $\log(P^+/G)$ をとると直線的な相関が得られる。その結果を図4に示す。

2.3.2 電子トンネリングモデル

これに対して、電子トンネリングモデルは、仕事関数等の比較的広範囲の表面状態に依存するという考え方に立っている。自由電子を固体内に充満させた金属については、このモデルが非常に有効である。Yuらは実験、理論両面からそのモデルの正当性を明らかにした⁷⁾。アルカリ金属を試料表面に吸着させた系において、このモデルを説明する。アルカリ金属は固体表面においてイオン化した状態で存在する。イオンはスパッタされて固体表面から脱離する際に、金属のフェルミ面がこのイオンの持つポテンシャルと交差するところ(固体表面からの距離 Z_c)で固体表面から電子がトンネリングされる確率が生じ、中性化される。ここで、アルカリ金属のイオン化ポテンシャルが仕事関数(フェルミ準位と真空準位の差)より小さければ中性化されないはずだが、アルカリ金属が試料表面に付着すると、仕事関数の低下を招く。この効果により、イオン化ポテンシャルがフェルミ準位と交差することにより、中性化確率が生じることになる。これを表す式は以下のようになる。

$$P^+ \approx \exp[-(I_p - \Phi)/\epsilon_0] \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 ϵ_0 は表面からの距離 Z_c においてイオンが垂直方向に放出される速度に相関を持つ量である。以上より、正イオンの場合、二次イオンの生き残り確率は仕事関数に指数関数的に相関があることがわかる。Yuらの報告から、負の二次イオンは同様に、固体の電気陰性度に指数関数的に相関があることが明らかになった。Kanらは、金属ではないシリコンウエハでもアルカリ金属を表面に吸着させた場合

の正の二次イオン化率が、アルカリ金属の表面被覆率に大いに依存することを実験的に証明している⁸⁾。

この二つのモデルは、かなりよく実験結果を再現するが、二次イオン化率は実際の試料表面上での注目元素の化学状態(吸着状態、結合状態や結晶構造など)に大きく左右され、また2つのモデルのどの効果が支配的であるかを明らかにする統一的なモデルは提案されていない。

2.4 定量分析

SIMSの信号である二次イオン量は以下の式で表される⁹⁾。

$$I_{M_i}^{\pm} = A \cdot I_p \cdot Y \cdot C_M \cdot \alpha_i \cdot \beta_M^{\pm} \cdot \eta \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $I_{M_i}^{\pm}$ は元素Mの同位体 M_i の二次イオン強度、Aは一次イオンビームの走査範囲に対する二次イオンの検出面積比である。また、 I_p は一次イオン強度、Yはマトリックスのスパッタ率、 C_M は元素Mの濃度、 α_i は同位体 M_i の存在確率、 $\beta_M^{\pm}$ は元素Mの二次イオン化率である。SIMS信号を上式を用いて定量化することになる。しかし、一般に $\beta_M^{\pm}$ が注目元素の存在するマトリックスの種類や化学状態の違いにより大きく変化する(マトリックス効果)ため、定量的な取扱いが非常に難しい。そこで、半導体材料などの存在状態が均一な試料については、相対感度係数(Relative Sensitivity Factor: RSF)を用いて定量化する方法が一般的に用いられている。即ち、注目元素の相対感度係数RSFは以下のように表される。

$$RSF = \frac{I_m}{I_i} \cdot C_i \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 I_m はマトリックスイオン強度、 I_i は注目元素のイオン強度である。また、 C_i は注目元素の濃度である。ここで、濃度既知の注目元素iを含む標準試料のRSFを求めることで、式(5)の $\beta_M^{\pm}$ を求めることなく定量化することができる。これも上述したように、シリコンウエハのような高純度単結晶材料中に存在する均一な不純物を評価することので高い定量性を得ていることを忘れてはならない。また、イオン強度にバックグラウンドの存在する場合も、取り扱いに十分注意する必要がある。バックグラウンドの発生要因としては、(1)質量干渉、(2)メモリー効果、(3)真空中に存在する残留ガス、(4)試料近傍に存在する材質がスパッタ粒子により再スパッタされて放出するなどが主たるものである。

低合金銅においても、同一マトリックス中の不純物の存在量と二次イオン強度の間には比較的よい相関があることが確かめられている¹⁰⁾、表面酸化層の存在や粒界などが二次イオン化率を変化させる可能性がある。即ち、求めた

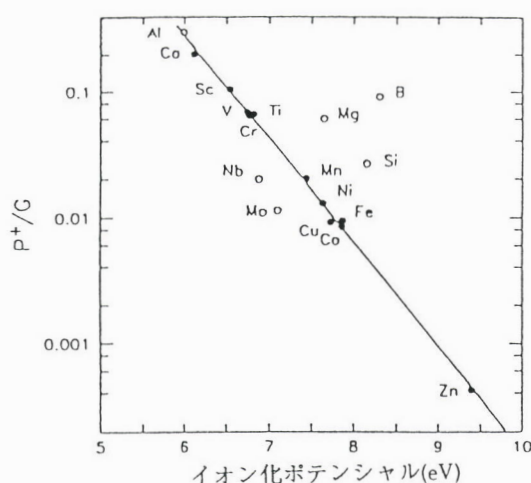


図4 P^+/G とイオン化ポテンシャルの関係⁶⁾

信号強度比から、粒界偏析などの定量化を行うことは誤った解釈を与え易い。

3 装置概要

3.1 一次イオン照射系

SIMSの高感度化は、二次イオンを効率良く生成するイオン源とイオンビームを生成する収束系を併せた一次イオン照射系の開発によるところが大きい。正の二次イオンを発生させるために、デュオプラズマトロン源で発生させた酸素イオンビーム(O_2^+ 、 O^+ など)を用い、負の二次イオンを発生させるために Cs^+ イオンビームを用いるのが一般的となっている。元素の二次イオン化率は、一次イオン種とその照射条件および注目元素の化学状態、マトリックスの種類等に大きく依存する。一般的に用いられる酸素イオンビームと Cs イオンビームによる二次イオン化率を図5(a)、(b)に示す¹¹⁾。正の二次イオン化率は元素のイオン化ポテンシャルに依存し、負の二次イオン化率は元素の電気陰性度に依存すると言われる。また、 Cs^+ イオンの入射エネルギーを変化させても二次イオン化率は変化する(図6参照)。図の縦軸は有効検出効率と呼ばれる因子であるが、これは試料表面からスパッタされた全注目元素量に対して検出した注目元素の二次イオン量の比である。即ち、装置透過関数と二次イオン化率の積に相当する量である。図より、 Cs イオンビームの照射エネルギーが500eV以下になると、二次イオン化率が上昇してくることがわかる。これは照射エネルギーの低下による Cs の表面被覆率の上昇に伴い、表面の仕事関数が低下し、負の二次イオン化率が増大したものと考えている¹²⁾。

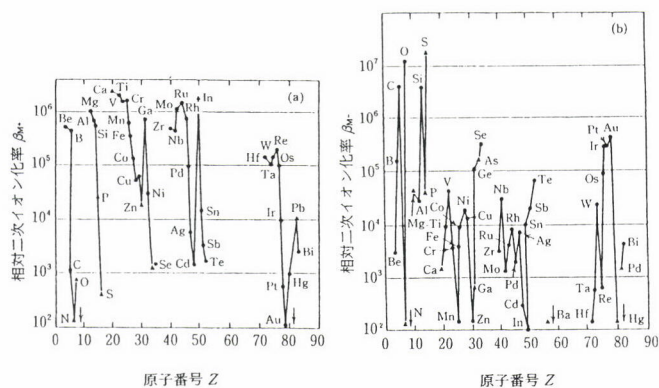


図5 正(a)および負(b)の二次イオン化率の原子番号依存性¹¹⁾
(a)一次イオン： O^+ ，13.5keV， 0° 入射
(b)一次イオン： Cs^+ ，16.5keV， 0° 入射

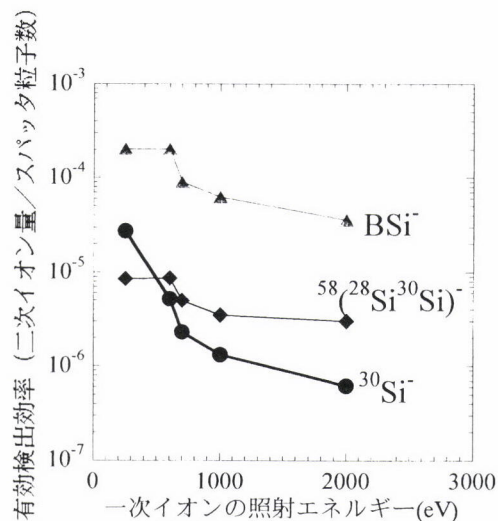


図6 負の二次イオンの有効検出効率の一次イオンエネルギー依存性¹²⁾
一次イオン： Cs^+
試料： B^+ をイオン注入したシリコンウエハ

3.2 二次イオン検出系

二次イオン検出系は、電場、磁場を組み合わせた二重収束型質量分析計を利用するものと、四重極型質量分析計(Quadrupole Mass Spectrometry：Q-MS)を利用するものが一般的である。二重収束型質量分析計は、Q-MSと比較して二次イオンの透過能に優れ、質量分解能も非常に高い。そのため、極微量元素の検出や二次イオン化率の低い元素の検出に適している。また、質量干渉が存在する場合には、注目元素の情報のみを得るのに必須となる。この高い透過率や質量分解能は試料に印加する高い試料電位(数keV)により達成される。それに対して、Q-MSは試料に電圧を印加する必要がほとんどない。従って、試料周辺に電場勾配がほとんど存在せず、低エネルギーイオンビームの利用やイオンビームの入射角度の変更が容易に可能となる。近年の半導体デバイスの高集積化に伴い、非常に浅いPN接合が形成されるようになり、従来の数～数10keVの高エネルギーのイオンビームでは接合深さを正確に評価できなくなっている。そのため、Q-MSを搭載し、かつ低エネルギー(数100eV)の利用した装置による深さ方向分布評価の必要性が高まってきている。

一方、有機物や極表面の付着物を評価するのに適した静的SIMS(Static SIMS)分析に利用されるのが、飛行時間型質量分析計(Time-of-Flight Mass Spectrometry：TOF-MS)である。アトムプローブ電界イオン顕微鏡でも利用されるReflectronタイプのTOF-MSが最近利用されることが多いが、従来から利用されてきたPoscienriederタイプやエネルギーアナライザを多段に組み合わせたタイプのものなどが実用化されている。

4 鉄鋼材料及びセラミックス材料への応用

4.1 鋼中に微細分散したホウ素化合物と炭素化合物のSIMS観察

SIMSのイオン顕微鏡の機能を利用した二次元イメージの深さ方向分析を行うことで鋼中の析出物を三次元分析した例を示す。SIMS装置にCAMECA社製ims-4Fを用い、一次イオンに O_2^+ を使用し、二次イオンとして B^+ 、 C^+ を検出した。検出器にはRAE(Resistive Anode Encoder)を用いて、二次イオンが検出器に到達した位置情報から二次元イメージを作製し、それを深さ方向に繰り返し検出することで三次元情報を取得した。その結果を図7、8に示す。ホウ素化合物がグラファイト等の炭素化合物の析出サイトとして有効であることはこれまでの研究で明らかになっていたが、どのような形態で炭素化合物が析出しているかをSIMSを用いてCとBの存在位置を三次元的に評価した結果、(1)ホウ素化合物が炭素化合物の析出核になっていること、(2)ホウ素化合物を核(心)として炭素化合物が覆い包む状態となっていることがわかった(図9参照)。

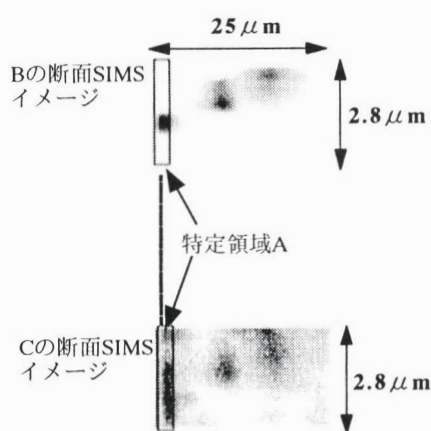


図7 鋼材中のホウ素と炭素の同一領域における断面分布 (RAEによる二次イオンイメージ)

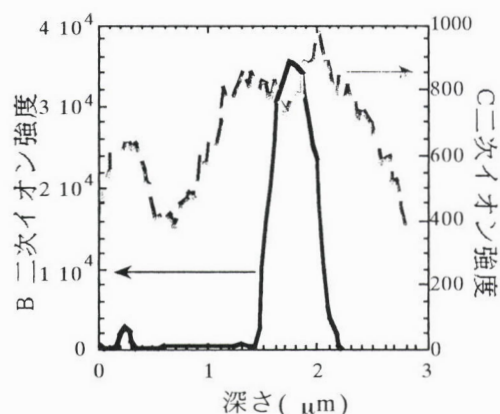


図8 図7の特定領域Aにおけるホウ素と炭素の深さ方向分布

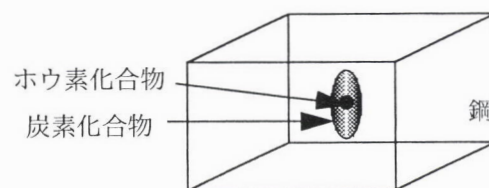


図9 鋼中に存在するホウ素化合物と炭素化合物の存在状態モデル

4.2 微量添加MgOを含む Al_2O_3 セラミックスの二次元マッピング¹³⁾

Chabalaらは、FIB(Focused Ion Beam)を試料に直入射し、発生した二次イオンを強い電界で引き込むイオン顕微鏡を試作した。一般に、二次イオンの発生量を増やすにはイオンビームをできるだけ斜入射にする。それは、イオンビームのエネルギーを試料表面近傍にのみ輸送し、かつ活性なイオン種の試料表面被覆率を向上することで効率的に二次イオンが発生するためである。しかし、高い面分解能を得るには、イオンビームを試料の法線方向から入射することが最も有効である。彼らは、 Al_2O_3 セラミックスに250 ppmのMgOを添加した試料に対してSIMS二次元マッピングを行った(図10参照)。粒界に偏析したMg(c)およびCa(d)、Na(b)のイメージが分解能よく検出されている。全二次イオンイメージ(a)でSEMと同様の表面形状の観察が可能であることもわかる。このようにFIBをイオンビームに用いることで、従来のSIMSにない高い面分解能が得られるようになった。この分解能を利用することで、これまでのSIMSで十分に評価できなかった鋼材中の添加不純物の偏析挙動解明などを詳細に解析できるものと期待される。

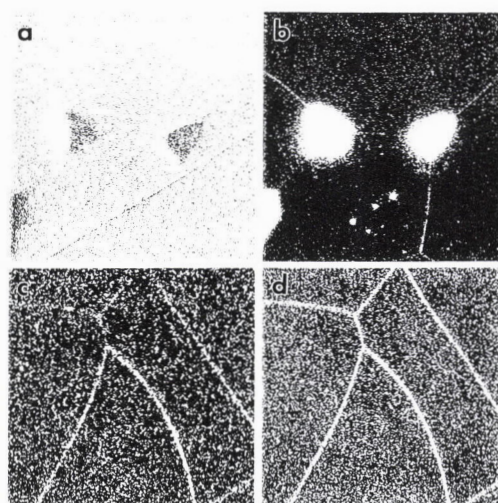


図10 アルミナセラミックスの二次イオンイメージ¹³⁾
(a)全二次イオン像、(b)Na⁺二次イオン像、
(c)Mg⁺二次イオン像、(d)Ca⁺二次イオン像。
全観察像とも、両幅20μm。

ここで評価したセラミックスのように非常に多くの酸素を含む系では、二次イオン化率が増感されて十分な感度が得られている。しかし、FIBによる二次イオン化率は極めて低いので、銅などの金属材料中の微量元素の評価には、酸素ガスを測定チャンバに導入することやポストイオン化と組み合わせるなどの必要性が生じる可能性がある。

5 おわりに

以上述べてきたように、SIMSにより得られる情報は三次元的に広がり、銅板中の微量添加不純物量を評価する上で有益な情報を提供しうる解析技術である。近年、ISO TC201 (Surface Chemical Analysis)/SC6でSIMSの定量化に関する標準化活動が展開され、日本が議長国として国際標準作製に貢献している。先日、「SIMSによるシリコンウエハ中の均一に存在するホウ素の定量」に関する国際標準が完成した。国内においても、多くの機関が参加した大規模なラウンドロビンテストが実施され、SIMSを用いた定量化が現実味を帯びてきている。銅板はシリコンウエハのような単結晶、均一系と比較して、定量化を阻む問題が多く存在している。多結晶体である銅をSIMSで評価するには、用いるイオンビームが銅板表面でどのような相互作用をするのかを詳細に研究する必要がある。面方位の違いによるチャンネリングの効果やイオン種の固溶量の違い、二次イオン化率の違いなど検討すべき要素が数多く残されている。

二次イオン化率が注目元素の化学状態に大きく左右される、いわゆるマトリックス効果を低減する方法として、高輝度レーザーやプラズマを用いて、イオンスパッタリングで放出された中性粒子を検出するSNMS (Sputtered Neutral Mass Spectrometry) 技術の発展も鉄鋼材料評価にとって有効な情報を提供しうると思われる¹⁴⁻¹⁶⁾。粒界、介在物、酸化皮膜、内部酸化層など定量化が困難な不均一層に対し、組成を反映して放出される中性粒子の情報を得るSNMSによる定量化が近道と考えられるからである。

一方、FIBイオンソースを用いた0.01 μ mオーダの面分解能を持つイオン顕微鏡も市販されはじめた。これまで、走査型電子顕微鏡と比較して、面分解能が著しく低かったSIMSが鉄鋼材料表面あるいは表面近傍の三次元情報を供給することができるようになってきた。今後、二次イオン化率を含めたイオンと金属材料との相互作用に関するより深い理解が得られれば、SIMS技術によりプロセス中で引き起こされる様々な現象の解明や鉄鋼材料のキャラクタリ

ゼーションにますます有効な方法となると確信している。

参考文献

- 1) A. Yamamoto, Y. Usui, T. Matsumura and J. Shimomura : Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX, eds. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner, John Wiley & Sons, (1994), 150.
- 2) R. Shimizu : Nucl. Instrum. And Methods, B18 (1987), 486.
- 3) R. Shimizu and S. Saeki : Surf. Sci., 62 (1977), 751.
- 4) H. Shimizu, M. Ono and K. Nakayama : Surf. Sci., 4536 (1973), 817.
- 5) 滝本憲一, 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至 : 鉄と銅, 72 (1986), 2293.
- 6) M. L. Yu and K. Mann : Phys. Rev. Lett., 57 (1986), 1476.
- 7) M. L. Yu and N. D. Lang : Nucl. Instr. Meth., B14 (1986), 52.
- 8) T. Kan, K. Mitsukawa, T. Ueyama, M. Takada, T. Yasue and T. Koshikawa : J Surf. Anal., 5 (1999), 52.
- 9) 表面分析技術選書 二次イオン質量分析法, 日本表面科学会編, 丸善
- 10) 土井 紘, 津山 斉, 鹿又一郎 : 日本質量分析学会第20回年会講演予稿集, (1972)
- 11) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein : Anal. Chem., 49 (1977), 2023.
- 12) S. Hayashi and K. Yanagihara : Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII, eds. by A. Benninghoven, P. Bertland, H. N. Migeon and H. W. Werner, John Wiley & Sons, (2000), 529.
- 13) J. M. Chabala : Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS X, eds. by A. Benninghoven, B. Hagenhoff and H. W. Werner, John Wiley & Sons, (1996), 27.
- 14) S. Hayashi, Y. Hashiguchi, K. Suzuki, T. Ohtsubo and B. J. McIntosh : Surf. & Interface Anal., 17 (1991), 773.
- 15) S. Hayashi and Y. Hashiguchi : Microbeam Anal., 2 (1993), 151.
- 16) H. Shichi, S. Osabe, M. Sugaya, K. Kanehori and Y. Mitsui : J. Surface Anal., 5 (1999), 212.

(2000年5月25日受付)