

# ニ次イオン質量分析法の原理と活用事例

Principle and Its Application of Secondary Ion Mass Spectrometry

林 俊一 Shunichi Hayashi 日鉄住金テクノロジー(株)

# し 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し、ス パッタリング現象を通して試料表面を構成する原子あるい は分子が二次イオンとして放出されたものを質量分析する ことにより、試料表面の組成を評価する方法である。以下に SIMSの特徴を示す。

門講座

(a) 高感度分析、極微量分析 (ppm~ppb レベル)

- (b) イメージング
- (c) 深さ方向分析
- (d) 全元素分析 (水素をはじめとする全元素の検出が原理 的に可能)
- (e) 同位体分析

イオンビームを照射し続け、試料表面をスパッタし続ける と、表面を形成する元素は逐次削り取られる。したがって、 検出される二次イオン量の経時変化が試料表面の元素深さ方 向分布を再現していることになる。このような破壊分析的に 試料の深さ方向の情報を注する手法をダイナミックSIMSと 呼ぶ。一方、一次イオンビームの電流密度や照射エネルギー を低下させていくと、試料表面をほぼ破壊しない状態で元 素や原子の結合様式の情報を得ることができる。これをスタ ティックSIMSと呼ぶ。ダイナミックSIMSは、これまで微量 不純物の分布状態が電気特性を支配する半導体基板やデバイ スの評価をはじめとして広く用いられてきた。一方、近年で は、電池をはじめとする触媒開発、材料の高機能化に伴うハ イブリッド化、その劣化機構解明、潤滑油などのトライボロ ジーのニーズ、また鉄鋼材料でも表面処理皮膜解析などにも 最表面の元素分析や分子の結合状態をはじめとする化学状態 の情報を抽出できるスタティックSIMSが広く利用されてき ている。また、低速イオンビーム、クラスターイオンビーム などの試料表面の損傷を極力低減するイオン源が開発され てきた。一方、数10nmの元素あるいは分子の二次イオンイ メージングを可能とするSIMS装置が新たに開発され、有機 物の三次元構造解析などの新たなニーズを満たす技術として 期待され始めている。本入門講座では、近年のSIMSの新技 術の開発に焦点を当て、主に鉄鋼材料への応用例を使って紹 介したい。

また、SIMSの原理や装置の詳細については、優れた参考 書も併せて参考にしていただきたい<sup>1-3)</sup>。

## 2 SIMSの原理

高速イオン(一次イオン)を試料表面に照射すると、イオ ンは固体内部に侵入しながらエネルギーを失う。このエネル ギーを受けて、固体表面を形成する原子あるいは分子が真空 中に放出される現象をスパッタリングと呼ぶ。スパッタリン グされた粒子のうち、ごく一部が正あるいは負の電荷を帯び たイオン (二次イオン) として放出され、これを質量分析し て試料表面の組成を評価する方法をSIMS法と呼ぶ。このよ うに、SIMSはスパッタリングと二次イオン生成の過程を経 て生成する二次イオンを検出するため、試料内部への損傷が 大きいことや定量性に大きな課題があるが、高感度かつ、水 素をはじめとする元素をイメージング可能などの特徴から 広く利用される表面分析法の一つとなっている。二次イオン 生成確率は、元素の種類のみならず、表面の仕事関数などの 表面の化学状態に大きく依存し、表面の化学状態を変化させ て二次イオン生成確率を向上させることを目的に、一般的に 酸素やセシウムなどの活性な一次イオンを用いる。したがっ て、二次イオン生成確率は活性なイオンビームと試料表面 の化学状態の双方の影響を受け、元素による感度差も大き く、定量分析を行う場合、目的とする試料の化学状態に類似 した標準試料を準備する必要がある。一方、SIMSの定量性 を補完する方法として、中性粒子を後段でイオン化し検出す

るスパッタ中性粒子質量分析法 (SNMS: Sputtered Neutral Mass Spectrometry) も検討されている<sup>4-6)</sup>。また、この手法 を用いた有機分子検出の可能性も評価され始めている<sup>7-8)</sup>。

# 3 SIMS装置

著者は前回(2000年)にSIMSに関する本入門講座を執 筆しているが<sup>9)</sup>、その際にはあまり認識されていなかった SIMS装置のハード面の革新がその後いくつか起こった。こ こでは、新たに開発されたイオン源と高空間分解能イメージ ングSIMS装置に的を絞り紹介したい。

### 3.1 イオン源

#### 3.1.1 低速イオン源

近年、半導体材料を中心に、表面数nmの高精度深さ方向 分析に対するニーズが高まり、数100eVのイオンビームによ るスパッタリングが実現できるようになった。数keVでイオ ン源から引き出した一次イオンビームを試料直前で減速する ことで、低速イオンビームを細束化することに成功し、高い 深さ方向分解能を実現している。低速イオン銃は、SIMSの みならずオージェ電子分光装置、X線光電子分光装置にも利 用可能であり、また絶縁物の測定の際の帯電補正にも利用す ることができる。

#### 3.1.2 クラスターイオン源

クラスターイオンビームが固体表面に照射されると、3.1.1 で示した低速イオン源と同様、低エネルギーイオン照射効果が 得られる。併せて、高密度照射効果、スパッタ表面を平坦化す るラテラルスパッタリング効果などの相乗効果が期待できる。

分子イオン源、例えばSF5+、Au3+、Bi3+、C60+等は、従来の 高速イオンビームのビーム光学系をそのまま用いて、低エ ネルギー照射効果と高密度照射効果の両方が実現できるた め、現在でも広く利用されている。現在市販されているクラ スターイオン源では、断熱膨張冷却効果を利用したガスクラ スターイオン源 (GCIB) の有用性が注目され始めている。例 えば、Arが数1000個凝集した一価の正イオンを形成させて いる。数10keVで加速されたクラスターイオンビームは、原 子あたりの衝突エネルギーは数eVで固体表面の原子の結合 エネルギーとほぼ等しい。そのため、原子間結合をほとんど 破壊することなく、表面を形成する分子をスパッタリングす ることができる。また、試料表面に損傷をほとんど与えない ため、有機物の構造に関する情報の抽出やポリマーなどの深 さ方向分析への応用が近年盛んに研究されるようになって きた<sup>10,11)</sup>。一方、金属表面は汚染層を除去する程度のエネル ギーを付与するに過ぎず、深さ方向分析には適さない。

#### 3.2 高空間分解能イメージング SIMS 装置

これまでのSIMS装置は、半導体材料や半導体デバイスの ニーズに合わせた高感度、高深さ方向分解能に適したハード 面の改良が主に検討されてきた。近年、材料のみならず生体 物質の元素イメージングのニーズから、これまでのµmオー ダの空間分解能が数10nmの分解能を有するSIMS装置が開 発され始めてきた。

仏Cameca社の開発したNanoSIMS50はWorking Distance が短く、更に試料表面にイオンビームを鉛直入射することで 空間分解能50nmを実現している。これまでのイオンビーム は、二次イオン化率の高い活性なO<sub>2</sub>, C<sub>s</sub>が用いられてきた が、ビームの細束化が難しく空間分解能は1µm程度であっ た。上述の改善により、活性なイオンビームを用いても上述 の高い空間分解能を実現している。一方、特殊な光学系のた め、正イオンビーム (Cs<sup>+</sup>)を用いる際は負の二次イオン、負 のイオンビーム (O<sup>-</sup>)を用いる際は、正の二次イオンのみしか 検出することはできない<sup>12</sup>。

一方、坂本らは電子ビームとGa+FIBを併載したTOF-SIMS装置を開発している。電子ビームとFIBが鉛直方向に 設置されたTOF-MSを中心に対面し、試料に45度の角度で、 試料表面上で同一点を観察可能な光学系となっている。した がって、電子ビームによる非破壊で試料探索・観察が可能で あり、特定箇所の最表面TOF-SIMS観察およびその場での試 料断面加工が可能であり、特定箇所の内部および3次元の元 素イメージングを実現している。また、二次イオン化率の低 いFIBの欠点をレーザーイオン化や活性な低速酸素イオン源 の併用で補完できる装置となっている(図1参照)<sup>13-16</sup>。



図1 FIB-EB-TOF-SIMS 装置の概要<sup>13)</sup>



SIMSが開発されて以来、SIMSは鉄鋼材料の表面分析に広 く利用されてきた。その最近の具体例を以下に示す。

#### 4.1 拡散速度の決定

藤井らは、均一磁場の有無による鋼中の炭素の拡散速度 の違いをFe/Fe-0.87Cの拡散対を供試料にしてSIMSを用い て調べた。拡散対の界面付近の炭素の分布をダイナミック SIMSを用いて、100µm以下に集束させたO<sub>2</sub>+ビームを用い て、<sup>57</sup>Fe<sup>+</sup>と<sup>12</sup>C<sup>+</sup>の強度が安定するまで測定し、C濃度とした。 これを界面から1~3mm程度まで分析し、拡散速度を求め た。拡散温度を850Kから1200Kまで変化させ、フェライト およびオーステナイトの違いを調査するとともに、拡散温度 依存性を検討した。その結果、均一磁場の印加は炭素の拡散 速度を低下させること、オーステナイト中の炭素の拡散速度 は磁場の影響をほとんど受けないが、フェライト中炭素の拡

#### 4.2 表面分析

めっきなどの表面処理皮膜、スケール、ステンレス鋼な どの表面皮膜についてSIMSを用いた応用例がある。例え ば、鈴木らは銅合金(合金1: Cu-0.23mass% Crおよび合金 2: Cu-2.5mass% Ni-0.45mass% Si) を低酸素雰囲気で焼鈍し (773K~873K)、ダイナミックSIMSを用いて注目元素の外 方拡散の様子を観察した(図2参照)<sup>18)</sup>。測定は、5keV Cs+イ オンビームを一次イオンビームに用いて、Csと注目する合 金元素Xの分子イオンCsX<sup>+</sup>を検出した。一般に、CsX<sup>+</sup>検出 は試料の化学状態に影響を受けにくく、定量性が高いことが 報告されている。この報告では、CsX<sup>+</sup>とCsCu<sup>+</sup>の強度比の深 さ方向分布を用いて、元素Xの外方拡散係数を求めている。 最表面は、酸素の影響で二次イオン強度が大きく変化してい るためフィッティングから外れるが、合金1におけるCrの外 方拡散係数と合金2におけるSiの外方拡散係数を求めた。そ の結果を図2中に点線で示した。また、その温度依存性を図3 にArreheniusプロットとして示し、これらが既報<sup>19,20)</sup>と一致 した結果を示した。以上より、SIMSを用いて、金属中の注目 元素の拡散係数を求めることができることを明らかにした。 以前より拡散係数の決定には、EPMA (Elctron Probe Micro Analysis)が用いられてきたが、注目元素の濃度が低い場合 に正確な拡散係数を求めにくい場合がある。また、図2に示 すように、外方拡散距離が1µm程度の場合、空間分解能が 不十分で、その拡散分布を正確に求めることはできない。以 上の課題を解決する上で、SIMSは有効な拡散現象の評価の ツールとなり得る。

### 4.3 イメージング

水素の存在分布、粒界偏析や析出、あるいは介在物の存在 分布を知る上で、SIMSは有効な分析法の一つである。最近 のSIMS技術の進歩により、その有効性は徐々に実証され始 めている。

#### 4.3.1 水素

鋼中の水素は、遅れ破壊の原因となることが知られてお り、その直接観察のニーズは非常に大きい。水素の可視化の 一つの手法として、SIMSが以前より検討されてきた。高井 らは、重水素をチャージした球状黒鉛鋳鉄の100℃、200℃、



図2 低酸素雰囲気下873Kで熱処理したCu-Cr合金中のCr(上図) とCu-Ni-Si合金中のSi(下図)の深さ方向分布<sup>18)</sup>



図3 低酸素雰囲気下で熱処理したCu-Cr合金中のCr(上図)とCu-Ni-Si合金中のSi(下図)の拡散係数のArrheniusプロットと文 献値の比較<sup>18)</sup>

300℃の各温度に加熱し、放出過程における重水素分布を SIMSにより可視化した。100℃加熱において、フェライト組 織から水素放出が始まり、200℃加熱でパーライト組織及び フェライト/グラファイト界面から放出し始める。300℃加 熱後は、グラファイトにのみ重水素が残存していることがわ かった。加熱脱離質量分析法とSIMSを組み合わせることで、 それぞれの水素トラップ位置とその安定性に関する情報を抽 出することができるようになってきている<sup>21)</sup>。

また、高井らは、プレストレスコンクリートに用いるPC 鋼棒をFIP試験(323Kに保持した20mass%NH<sub>4</sub>SCN水溶液 中にPC鋼材を脱スケールせず浸漬長200mmになるように 浸漬し、試料に定引張荷重を負荷して破断までの時間を測 定)後、PC鋼棒中の水素のトラップサイトを明らかにする ためにSIMS分析した。FIP試験の際に、水溶液に1/4の体積 に相当する重水(D<sub>2</sub>O)を加えた。マトリックスであるラス 上マルテンサイト中にトラップされた水素は、室温、真空中 で徐々に放出されるが、旧オーステナイト粒界では安定にト ラップされたままであることを明らかにした。また、一連の 実験から、SおよびPを含む析出物界面、あるいはこれら元 素の偏析帯が安定なトラップサイトとなり得ることを示した (図4参照)<sup>22)</sup>。

#### 4.3.2 粒界偏析

粒界偏析による粒界強化や粒界脆化といった現象を知る 上で、粒界偏析元素の挙動を理解することは非常に重要であ る。Maitrepierreらは鋼に50ppm添加されたボロンの粒界 偏析を捉えることに成功している<sup>23)</sup>。しかし、1原子層の粒 界偏析を1µmの空間分解能で検出しているに過ぎず、粒界 偏析と粒界上の析出物を見分けることは不可能である。オー ステナイト粒界にボロンが偏析する場合には、平均B濃度と 粒界偏析部の濃度の比は1500程度であると報告されている が<sup>24-26)</sup>、1µmの空間分解能では、粒界偏析を検出するには最 低限の空間分解能となっていることを意味している。つま り、粒界の厚みを例えば、1nmと仮定すると、1µmの空間分 解能では1000倍に希釈されて検出されるため、粒界偏析部 と粒内平均濃度を区別できなくなるためである。また、粒径 数µmの粒内と粒界を分離して定量的な議論をすることは、 困難と言わざるを得ない。

ボロンの粒界偏析挙動の制御は、鋼の焼き入れ性を向上さ せる上で、非常に重要である。一方、数~数10ppm添加する だけで、鋼の特性を大きく変化させるボロンの存在分布を観 察することは困難であり、これまではフィッショントラック による評価が一般的とされてきた<sup>27)</sup>。この方法はボロン検出 には優れた方法として用いられてきたが、中性子線照射を利 用する放射化分析であるため、利用に制限がある。

田中らは、10ppmボロンを添加した鋼のボロンの粒界偏析 を低速酸素イオンビーム照射を組み合わせたFIB-TOF-SIMS により、<sup>11</sup>BO<sub>2</sub>-イオンとして高感度に捉えられることを示し た(図5参照)<sup>28)</sup>。鋼中のボロンを<sup>11</sup>BO<sub>2</sub>-として高感度に検出 できることは既報にもあるが<sup>29)</sup>、Ga-FIBでは酸素が供給で きないため、低速酸素イオンビーム支援により初めて高空間 分解能高感度ボロン検出が可能となったと言える。Ga<sup>+</sup>直流 ビームでスパッタして表面の汚染層を除去し、その後、50eV の低速の酸素イオンビームを照射した後、TOF-SIMS 測定す ることで高感度検出を可能とした。これにより、微細粒の粒 界偏析、析出挙動にインパクトある情報を与える可能性を示 した。

## 5 おわりに

近年のSIMS装置のハード面の革新により、鉄鋼材料への SIMSの応用は更に加速されていくものと期待している。一



図4 FIP 試験後 SIMS 装置真空内に保持した PC 鋼棒中の<sup>2</sup>D<sup>-</sup>と<sup>31</sup>P<sup>-</sup> の SIMS イメージと SEM 像<sup>22</sup> (左から、真空保持時間:1時間、4時間、24時間)



図5 10ppmB添加鋼のFIB-TOF-SIMSによる<sup>11</sup>BO<sup>2-</sup>二次イオン像<sup>28)</sup>

方、SIMSには原理的に定量性に難がある。この点を補完す るには、SNMSなどの技術革新が必須となる。しかし、サブ µm領域の元素イメージングに適用するには、(1) スパッタ 粒子を高効率でイオン化できるレーザーの開発、(2) イメー ジングを適切な時間で測定できるkHzレベルの高繰り返し レーザーの開発等が必須である。

SIMS技術が開発されて半世紀ほどとなるが、技術開発に 終わりはない。鉄鋼材料開発に重要な知見を与える表面分析 技術の一つとして、今後もニーズを満たす解析技術のブレー クスルーが出てくることを信じて止まない。

### 参考文献

- A.Benninghoven, F.G.Rudenauer and H.W.Werner: Secondary Ion Mass Spectrometry Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications AND Trends (John Wiley & Sons, 1987)
- 日本表面科学会編:表面分析技術選書 二次イオン質量 分析法 (1999)
- D.Briggs and M.P.Seah編:表面分析: SIMS 二次イオン質量分析法の基礎と応用-(1992)
- 4) Y.Higashi: Spectrochim. Acta B54, (1999), 109.
- 5) S.Ebata, M.Ishihara, K.Uchino, S.Itose, M.Matsuya, M.Kudo, K.Bajo and H.Yurimoto : Surf. Interface Anal., 44 (2012), 635.
- 6) G.Molnar, G.Erdelyi, G.A.Langer, D.L.Beke, A.Csik, G.L.Katona, L.Daroczi, M.Kis-Varga and A.Dudas : Vacuum, 98 (2013), 70.
- D.Willingham, D.A.Brenes, N.Winograd and A.Wucher, Surf. Interface Anal., 43, (2011), 45.
- T.Sakamoto, K.Ohishi, S.Hayashi and M.Fujii Surf. Interface Anal., 45 (2013), 1309.
- 9) 林俊一:ふぇらむ,5(2000),647.
- 10) 山田公 (編):「クラスターイオンビーム 基礎と応用」,日
  刊工業新聞社 (2006)
- 松尾二郎, 瀬木利夫, 青木学聡:表面科学, 31 (2010), 564.
- 12) CAMECA社HP http://www.cameca.fr/instruments-forresearch/nanosims.aspx
- T.Sakamoto, J.Kawasaki and M.Koizumi : Appl. Surf. Sci., 255 (2008) , 1580.

- 14) S.Hayashi, T.Takahashi, K.Kanehashi, N.Kubota, K.Mizuno, S.Kashiwakura, T.Sakamoto and T.Nagasaka: Chemosphere 80 (2010), 881.
- 15) K.Ohishi, T.Sakamoto, J.Saikawa, N.Ishigaki, K.Tojo, Y.Ido, S.Hayashi, S.Ishiuchi, K.Misawa and M.Fujii : Imaging of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by means of Sputtered Neutrals Mass Spectrometry using a Diode-pumped Solid-State Laser, Anal. Sci., 29 (2013), 291.
- 16) 林俊一, 辻典弘, 西野宮卓, 久保田直義:新日鐵技報, 390 (2010), 35.
- 17) H.Fujii and S.Tsurekawa : Phys. Rev., B35 (2011), 054412.
- 18) S.Suzuki, H.Shibata, M.Ito and T.Kimura : App. Surf. Sci., 255 (2008), 1327.
- R.L.Fogelson, Y.A.Ugai, A.V.Pokoev, I.A.Akimova,
  V.D.Kretinin : Fizika Metall. I Metallov., 35 (1973) , 1307.
- 20) K.Hoshino, Y.Iijima, K.I.Hirano : Metall. Trans., A8 (1977) , 469.
- 21) K.Takai, Y.Chiba, K.Noguchi, A.Nozue : Metall. Mater. Trans. A, 33 (2002), 2659.
- 22) 高井健一,本間芳和,井筒香,南雲道彦:日本金属学会誌, 60 (1996),1155.
- 23) P.Maitrepierre, J.Rofes-Vernis and D.Thivellier : Boron in Steel, S.K.Banerji and J.E.Morral, eds., AIME, Warrendale, PA (1979), 1.
- 24) M.P.Seah, J.Phys.F: Metal Phys., 10 (1980), 1043.
- 25) G.Shigesato, T.Fujishiro and T.Hara : Mat. Sci. Forum, A556 (2012), 358.
- 26) G.Shigesato, Y.Ikematsu, S.Taniguchi, M.Sugiyama, T.Fujishiro and T.Hara : CAMP-ISIJ, 23 (2010), 1202.
- 27) D.J.Mun, E.J.Shin, K.C.Cho, J.S.Lee and Y.M.Koo : Metall. Mater. Trans. A., 43A (2012) , 1639.
- 28)田中智仁,林俊一:東北大学金属材料研究所ワークショッ プ資料(2011),58.
- 29) S.Hashimoto, S.Doi, K.Takahashi, M.Teraoka and M.Iwaki : Mat. Sci. Eng., 90 (1987) , 119.

(2013年9月20受付)

752