



入門講座

表面微小領域分析技術－3

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による表面解析

Surface Analysis by Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
(TOF-SIMS)

平儀野雄斗
Yuto Hiragino

日鉄テクノロジー(株) 研究試験事業所
物理解析部 物理分析室

1 はじめに

近年、飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS : Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) は基本的な装置性能の向上に加えてクラスターイオンビーム^{1,2)}の開発といった技術革新が飛躍的に進んだことで、有機物、半導体、金属、セラミックス、バイオなど様々な分野への材料解析に用いられるようになった³⁻⁷⁾。本稿ではTOF-SIMSの基礎入門として初めに原理と特徴について説明し、その後に測定事例について紹介する。

2 TOF-SIMSの原理、特徴

SIMSの原理を図1に示す。SIMSとは固体試料表面に一次イオンを照射し、その表面からスパッタリング現象により放出された粒子の内、正または負にイオン化した二次イオンを質量分析することで試料情報を得る表面分析法であ

る。また、SIMSは一次イオンの電流密度によりDynamic-SIMS (D-SIMS) とStatic-SIMS (S-SIMS) の2つに分類される。D-SIMSは電流密度を $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$ に設定することでppb～ppmの高感度測定が可能であり、半導体中の微量元素の深さ方向分析に頻繁に用いられている^{8,9)}。一方、S-SIMSは電流密度を $10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ 程度、ドーズ量は $10^{12}\sim 10^{13}\text{ion}/\text{cm}^2$ とD-SIMSと比較して低めに抑えることで、低ダメージでの試料最表面の測定が可能である。特に飛行時間型質量分析計¹⁰⁾を用いたS-SIMSのことをTOF-SIMSと呼ぶ。なお、D-SIMSでは一般的に二重収束型¹¹⁾と四重極型¹²⁾の質量分析計が用いられているが、S-SIMSではD-SIMSと比べて二次イオンの発生量が少ないため、高い透過率であると同時に質量分解能 ($M/\Delta M$) が10,000以上であり、測定できる質量 (M/z) 範囲が0～10,000程度で、全イオン同時検出可能である飛行時間型質量分析計が用いられることが多い¹³⁾。

図2に飛行時間型質量分析計の原理を示す。飛行時間型質量分析計とは、試料から放出された二次イオンが引き出し電

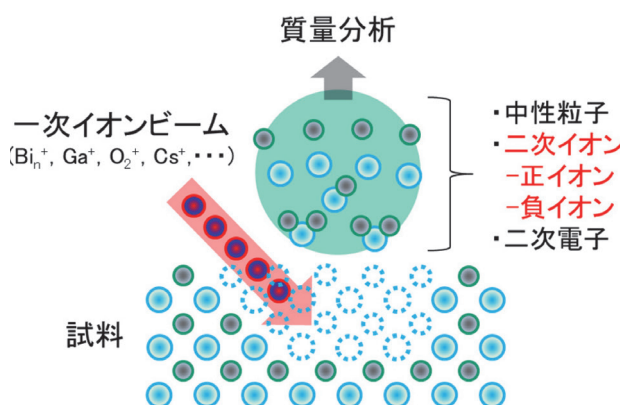


図1 SIMSの原理 (Online version in color.)

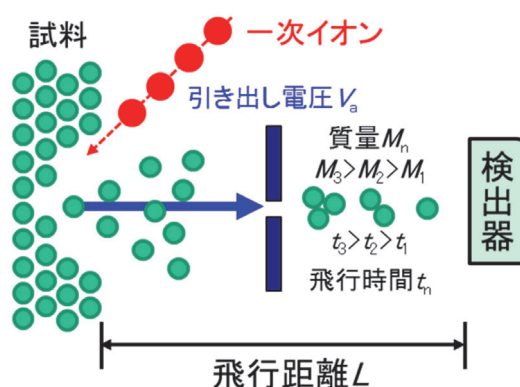


図2 飛行時間型質量分析計の原理 (Online version in color.)

圧 V_a によって加速され、検出器に到達するまでの飛行時間 t を計測することで、質量 M を算出する質量分析計である。

$$t = L \cdot \sqrt{\frac{M}{2qV_a}} \quad (1)$$

t : 飛行時間, L : 飛行距離, M : 質量, q : 電荷, V_a : 加速電圧

式 (1) より L , V_a は一定値、検出される二次イオンは殆ど $q=1$ となるため、飛行時間 t は質量 M の平方根と比例関係となる。つまり質量が小さいイオンは速く、大きいイオンは遅く検出器に到達し、この時に生じる飛行時間差から質量数が算出されマスペクトルを得ることができる。

表1にTOF-SIMSと他の表面分析法の比較を示す。TOF-SIMSの特徴としては、最大で数ppmオーダーの検出感度で試料最表面に存在するHからUまでの元素情報、同位体存在比および化学構造に関する情報を得ることができる。一方で、定量分析については課題があり試料の組成によって検出感度に差異が生じるマトリクス効果の影響を受けやすいため、定量分析を行うには組成をそろえた標準試料が必要不可欠である。

3 TOF-SIMSの測定事例

3.1 熱処理後 SUS304 の分析

TOF-SIMSでは、一次イオンを走査することで、測定範囲 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ の領域で試料成分の面内分布を二次イオン分布像として得ることができ、D-SIMSと比較して検出感度は若干劣るが、試料最表面の有機・無機の情報全てを同時に測定可能である。なお、TOF-SIMSでは主にパルス化した一次イオンのパルス幅を短くすること（バンチ

ング）で質量分解能を高めたBunchedモード、バンチングなしでビーム径を収束させ空間分解能を高めたUnbunchedモードがある¹⁴⁾。図3～図4は熱処理によりクロム炭化物が結晶粒界に析出したSUS304をそれぞれBunchedモード、Unbunchedモードにより測定した、 C_2^- ($M/z: 24$) のマスペクトルと二次イオン分布像である。図3よりBunchedモードでは高い質量分解能 ($M/\Delta M \approx 8,000$) が得られているのに対して、ビーム径 $1\mu\text{m}$ 以上と大きいクロム炭化物由来の C_2^- の結晶粒界への濃化は不明瞭である。一方、図4のUnbunchedモードでは質量分解能 ($M/\Delta M \approx 60$) は著しく低下するものの、ビーム径 $0.1\mu\text{m}$ と絞られ C_2^- の結晶粒界への濃化を明瞭に確認することができる。よって、TOF-SIMSでは、質量分解能と空間分解能はそれぞれトレードオフの関係にあり、有機物表面の定性分析などには高い質量分解能が必要となるためBunchedモードが用いられ、微小領域の分布分析についてはビーム径 $0.1\mu\text{m}$ 程度のUnbunchedモードが多く用いられる。但し、Unbunchedモードでは質量分解能が低下することで他イオンの質量干渉が強くなるため、着目するイオンによっては、測定困難な場合もある（例： M/z 32のSと O_2 など）。以上、TOF-SIMSでは目的に合わせた測定モードの選択が必要である。

3.2 鋼中微量ホウ素の分析

鉄鋼の焼入れ性を改善する目的で鋼中にホウ素が微量添加されるが、添加量が他の合金元素と比較して2桁程度低いため、ホウ素の分析には高感度な分析法が必要とされる。元素の存在状態を調べるには電子プローブマイクロ分析 (EPMA: Electron Probe Micro Analysis) は有力な方法であるが、ホウ素に対する感度は500ppm程度のレベルであり、マッピング

表1 表面分析法の比較

	飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS)	オージェ電子分光法 (AES)	X線光電子分光法 (XPS)
照射プローブ	イオン	電子線	X線
情報深さ	数原子	～5nm	～5nm
検出下限	数ppm～数% ※二次イオン化率に依存	0.1%～数%	0.1%～数%
最小ビーム径	80nm	10nm	50μm
検出情報	・元素(H～U) ・同位体 ・化学構造 ※フラグメントイオンにより推定	・元素(Li～U) ・化学状態	・元素(Li～U) ・化学状態
苦手	定量評価 (標準試料必須)	絶縁物	微小領域

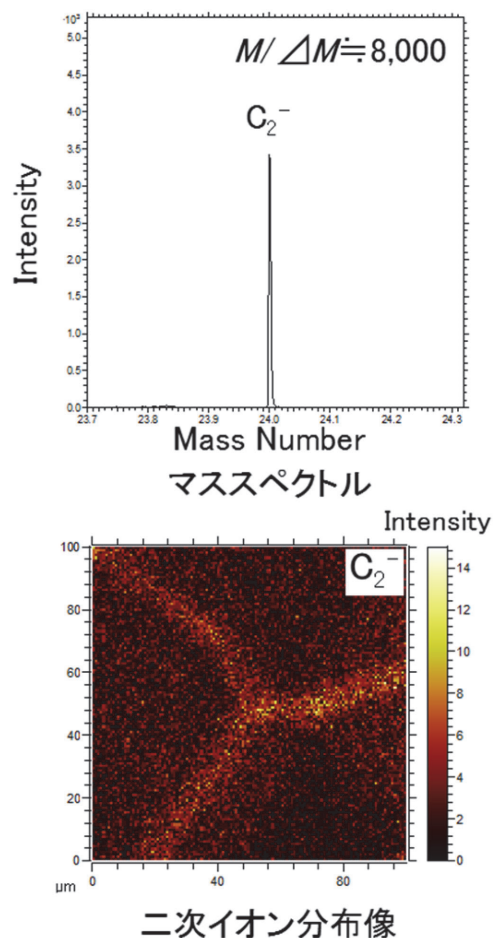


図3 熱処理後SUS304、Bunchedモード、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 領域、高い質量分解能($M/\Delta M \approx 8,000$)が得られているが、 C_2^- の結晶粒界への濃化は不明瞭である (Online version in color.)

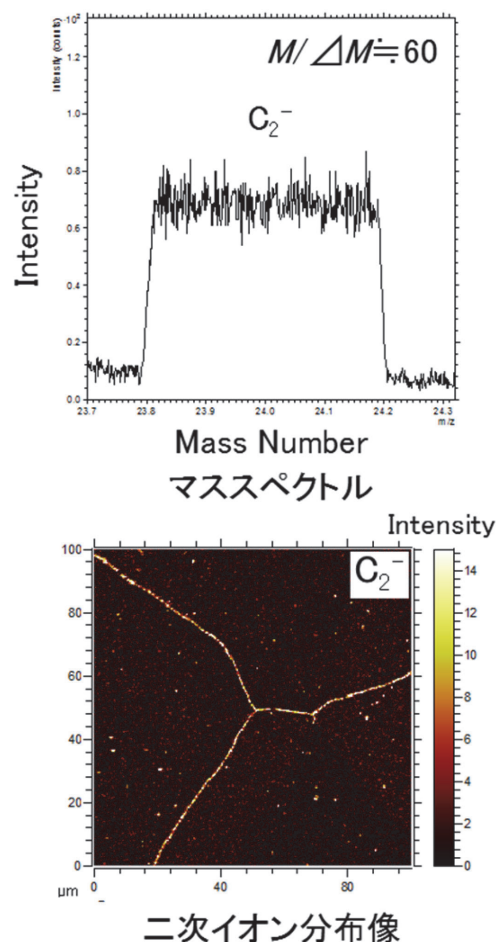


図4 熱処理後SUS304、Unbunchedモード、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 領域、質量分解能($M/\Delta M \approx 60$)は著しく低い、 C_2^- の結晶粒界への濃化は明瞭に確認できる (Online version in color.)

グなどによる分析は困難である。SIMSはホウ素を高感度で分析できるので、鋼中のホウ素の存在状態を調べるための有効な方法として期待できる。図5はホウ素が20ppm添加された鋼の BO_2^- の二次イオン分布像である。TOF-SIMSでは、ホウ素は単原子イオンではなく、 BO_2^- にすることで数ppmオーダーの検出感度を得ることが可能である¹⁵⁾。図5より他の分析手法では測定困難な微量ホウ素の結晶粒界への濃化をTOF-SIMSにより確認することが可能である。SIMSの検出感度は各元素の二次イオン化率に大きく依存する。そのため、着目する元素の二次イオン化率が低く十分な検出強度が得られない場合は、TOF-SIMSでは特殊な表面修飾を行うことや検出する二次イオン種の選択により高感度な測定が可能である。

3.3 腐食酸化被膜の塩素透過性の分析

TOF-SIMSの同位体分析が可能という特徴を活かして他の分析方法では分離困難な元素の分布を明らかにすることが可能である。その事例として、塩素の自然同位体 ^{37}Cl に着目す

結晶粒界への BO_2^- の濃化を確認

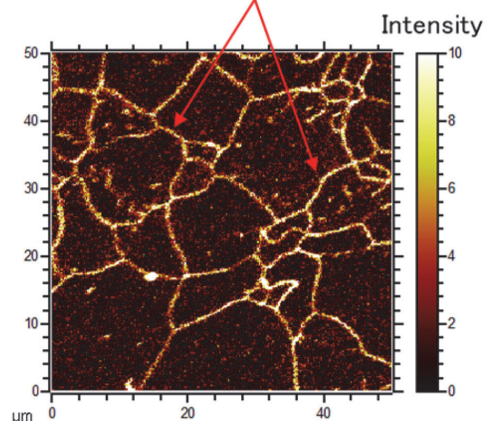


図5 ホウ素20ppm添加鋼、 BO_2^- の二次イオン分布像、 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 領域 (Online version in color.)

ることで、鋼上に形成された腐食酸化被膜の塩素透過性の解析について紹介する。まず、普通鋼と耐候性鋼の表面に35Clの同位体存在比を100%に濃縮した Na^{35}Cl 水溶液により腐

食酸化被膜を形成させた (図6、①)。その後、天然同位体存在比のClからなるNaCl水溶液を滴下し、 ^{37}Cl の分布をTOF-SIMSで測定し、腐食酸化被膜への塩素の透過性を検証した (図6、②)。図7～図8は試験後の普通鋼および耐候性鋼の

光学顕微鏡写真、 ^{37}Cl の二次イオン分布像である。図7より ^{37}Cl は普通鋼では母材近傍にまで透過しているのに対して、図8の耐候性鋼では ^{37}Cl は腐食酸化被膜上に留まっていることがわかる。よって、耐候性鋼は普通鋼と比較して保護性の

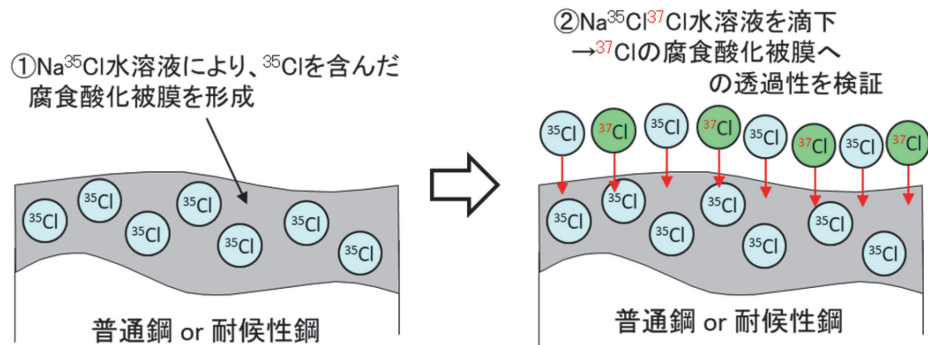


図6 試験内容 (Online version in color.)

基材近傍に $^{37}\text{Cl}^-$ の濃化を確認

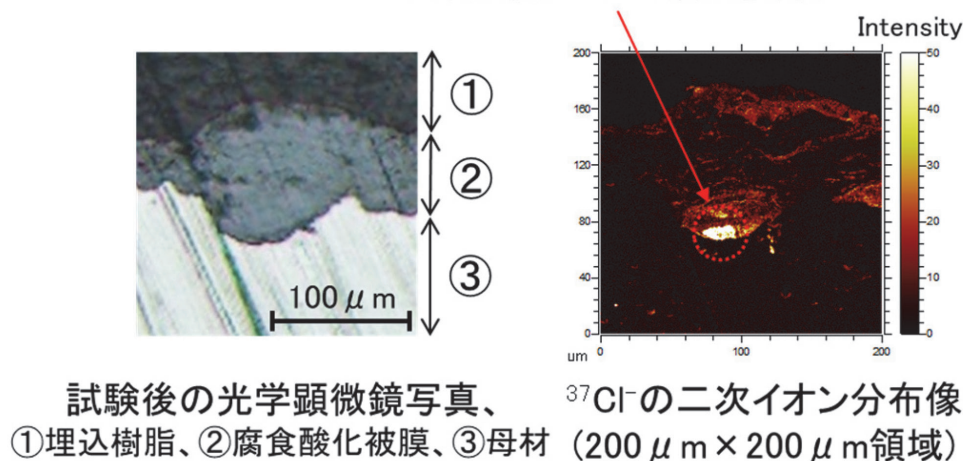


図7 試験後の普通鋼 (Online version in color.)

腐食酸化被膜上に $^{37}\text{Cl}^-$ の濃化を確認

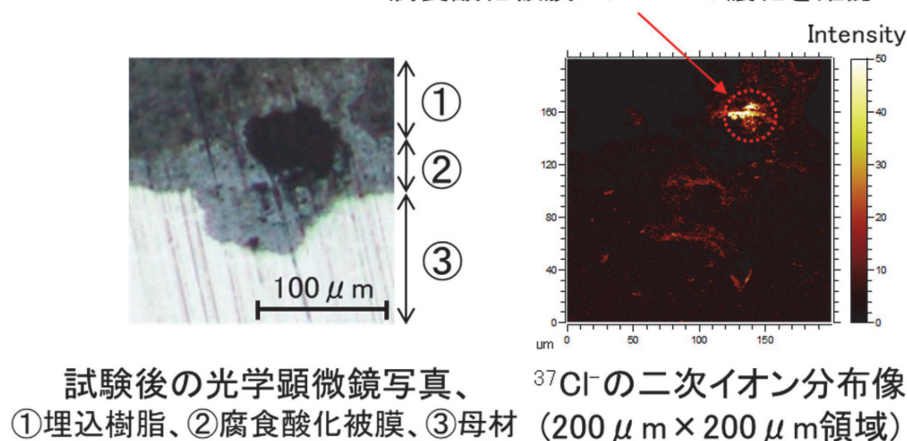


図8 試験後の耐候性鋼 (Online version in color.)

高い腐食酸化被膜が形成されたと考えられる。

3.4 Fe-30%Ni 合金中の水素同位体分析

水素は鉄鋼材料の脆化の原因となるため、鋼中の水素分布は脆化のメカニズムを理解する上で非常に重要である。しかしながら、水素はチャンバー内に残留するガス成分が測定時にバックグラウンドとして検出されるため測定困難である。そのため、TOF-SIMSを用いて、水素の同位体である重水素(D)による水素の可視化技術による材料解析が進められている^{15,16)}。例えば、田中らはFe-30%Ni合金中にDをチャージし、Ga-FIB-TOF-SIMSを用いてDの分布を調査した¹⁵⁾。その結果、D由来のイオンである¹⁶O²D⁻に着目することで、試料表面から内部へDが拡散している様相を確認すると共に結晶粒界がDの高速拡散経路となることを明らかにした(図

9)。なお、TOF-SIMSによるDの高速拡散経路を直接観察した事例としては、この報告が初めてであり入門者の方には文献15を参考にして頂きたい。

3.5 ポリエチレンテレフタレート(PET)の表面分析

TOF-SIMSで測定される二次イオンは、分析試料中の物質が分解されたフラグメントイオンとして得られるので、マスペクトルから、元の物質の化学構造を推定できる。図10はポリエチレンテレフタレート(PET, (C₁₀H₈O₄)_n)をTOF-SIMSで測定して得られたマスペクトルで、PETの化学構造を反映したC₆H₅⁺, C₇H₄O⁺, C₈H₅O₃⁺などの特徴的なフラグメントイオンが検出されている。TOF-SIMSで得られるフラグメントイオンの発生機構については未だに不明な点が多く、フラグメントイオンのマスペクトルは、試料の表面

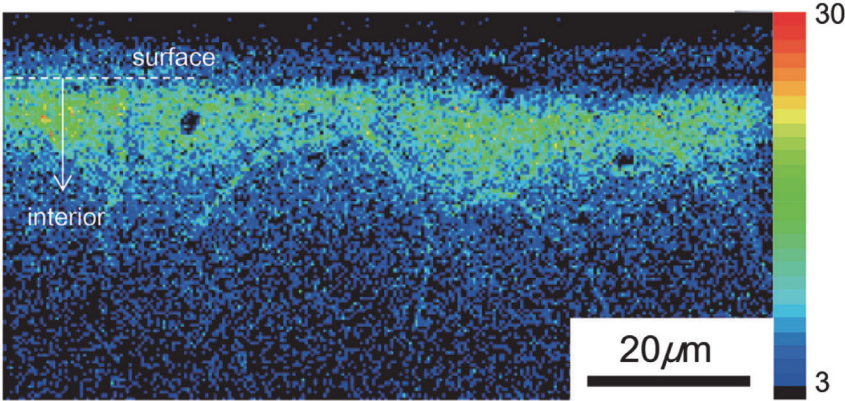


図9 Dチャージ後Fe-30%Ni合金、¹⁶O²D⁻の二次イオン分布像¹⁵⁾、試料表面から内部へDが拡散すると共に、結晶粒界がDの高速拡散経路となっている様相が確認された(Online version in color.)

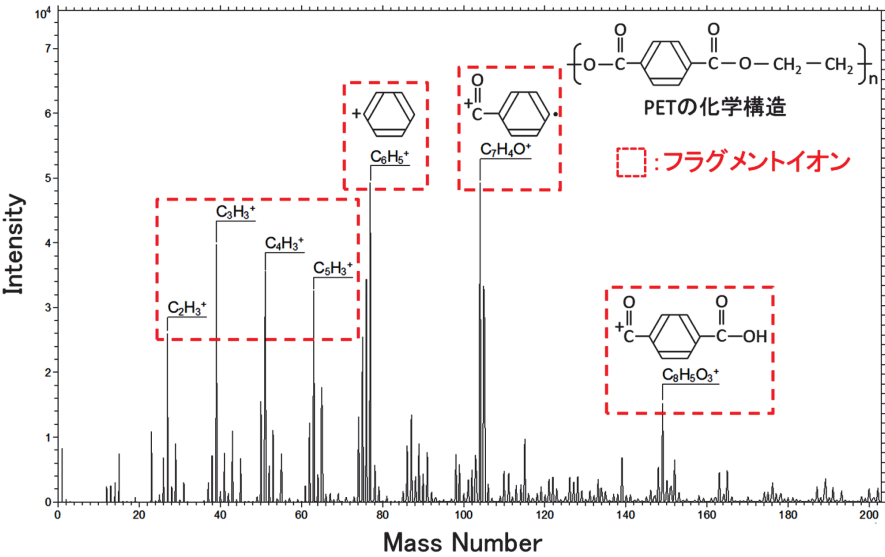


図10 ポリエチレンテレフタレート(PET)のマスペクトル (Online version in color.)

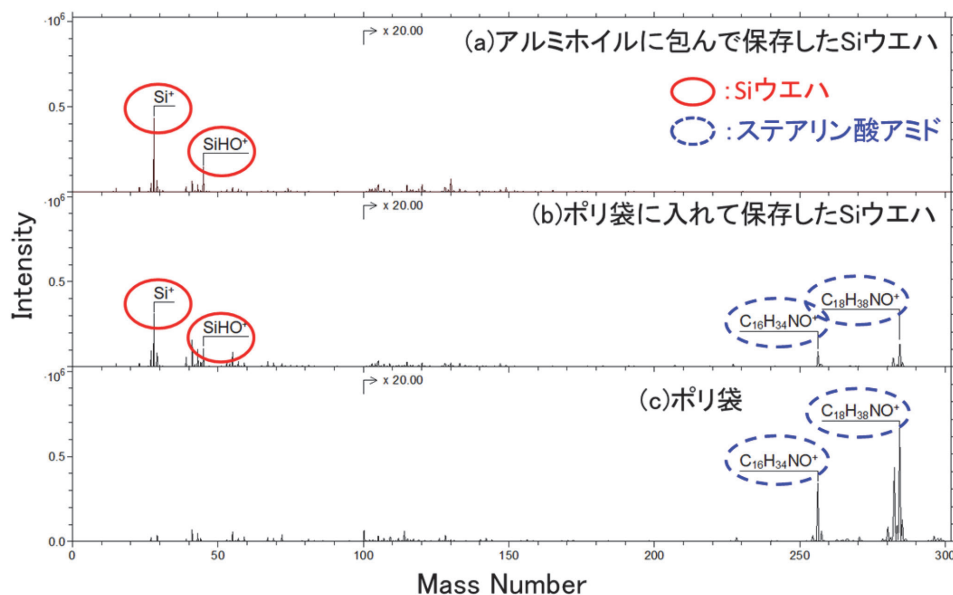


図11 保存方法の異なるSiウエハとポリ袋のマスペクトル (Online version in color.)

状態に大きく影響を受け、分子動力学シミュレーションなどを用いたシミュレーションでは予測が困難である¹⁷⁾。そのため、マスペクトルを解析する上では標準試料などの参照試料の準備が必要である。

3.6 Siウエハ表面の汚染分析

TOF-SIMSは、前述の通り試料最表面を高感度かつ幅広い材料種に対して測定可能であることから、試料表面の微量な汚染分析や異物分析に適している。その事例として、保存方法の異なるSiウエハ表面を解析した事例について紹介する。図11 (a) ~ 図11 (b) はそれぞれ、アルミホイルに包んで保存したSiウエハ、ポリ袋に入れて保存したSiウエハ表面のマスペクトルである。図11 (a) よりアルミホイルを用いた試料は、基材に由来する Si^+ 、 SiOH^+ が主に検出された。一方、図11 (b) のポリ袋を用いた試料では、基材以外にステアリン酸アミドに由来する $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NO}^+$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{NO}^+$ についても検出された。そこで、保存に使用したポリ袋のマスペクトル (図11 (c)) を測定したところ、図11 (b) の結果と同様にステアリン酸アミド由来 (潤滑剤などの添加剤と推測) のイオンが検出された。よって、ポリ袋の添加剤がSiウエハ表面に転写されていることがわかった。このように、TOF-SIMSでは試料の取り扱い方法によって測定結果に大きな差異が生じる可能性があり、試料由来または外部からの影響なのか判断に窮することが頻繁にあるため、細心の注意が必要である。

3.7 有機ELの深さ方向分析

近年、急速に普及した有機ELディスプレイに代表する有機多層膜の組成や層構造を解析するための分析が必要とされ

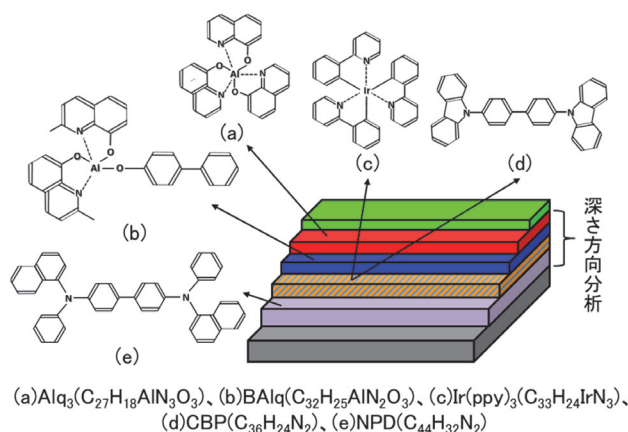


図12 有機EL各層の構成 (Online version in color.)

ている。しかしながら、D-SIMS, XPS, AESなどの表面分析法では、スパッタによる試料ダメージや原理上の問題により有機物の詳細な情報を得ることは困難である。そこで、有機成分を低ダメージでスパッタ可能なアルゴンガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB: Argon-Gas Cluster Ion Beam) を用いたTOF-SIMSによる有機多層膜の深さ方向分析が行われている¹⁸⁾。ここで、Ar-GCIBとは、アルゴンガスを断熱膨張によりクラスター化させ、その後イオン衝撃によりイオン化することで形成される。例えば、加速エネルギーが数十keVであっても、数千個にクラスター化することで、一原子当たりのエネルギーを数十eVまで小さくすることができ、試料ダメージを抑えたスパッタが可能である。なお、無機成分にはD-SIMSと同様にTOF-SIMSにおいても正イオン、負イオンそれぞれに増感効果のある O_2^+ 、 C_s^+ が用いられる^{19,20)}。

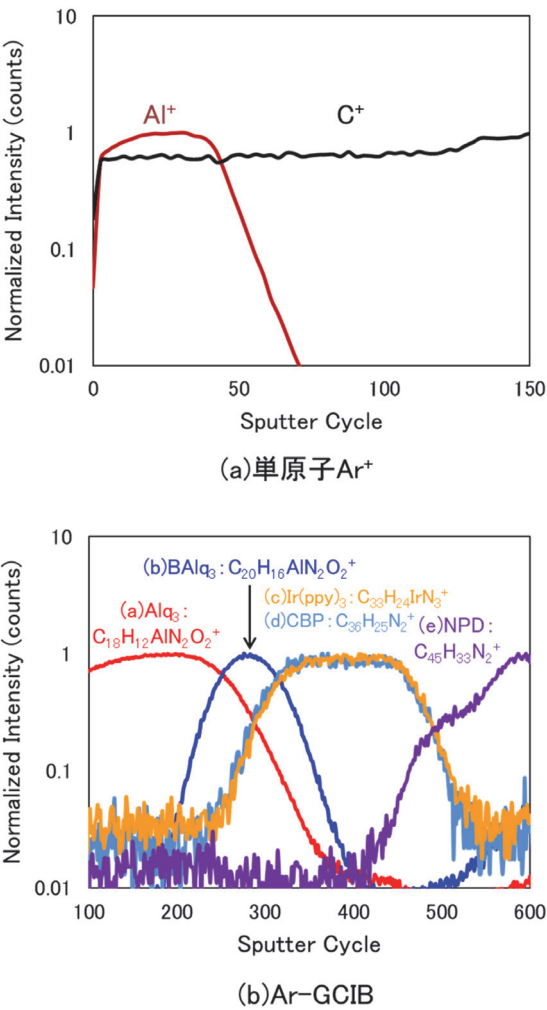


図13 TOF-SIMSによる有機ELの深さ方向分析
(Online version in color.)

図13は、図12に示した有機ELを単原子Ar⁺およびAr-GCIBを用いて深さ方向分析した結果である。また、一例として図14は図13の深さ方向分析時のAlq₃層のマスペクトルである。

図13 (a)、図14 (a) に示すように単原子Ar⁺を用いた場合は、試料ダメージによって有機物の化学構造がほぼ完全に分解されて生じたAl⁺、C⁺が確認された。一方、図13 (b)、図14 (b) のAr-GCIBを用いた場合は、各層の有機物の化学構造を反映したフラグメントイオンが深さ方向に分布する様子が確認され、試料ダメージが抑えられていることがわかる。以上、Ar-GCIBをスパッタイオン銃として用いることで、TOF-SIMSによる有機材料の深さ方向分析が可能である。また、Ar-GCIBは、無機材料に関しても金属酸化物表面のクリーニングスパッタ²¹⁾や半導体界面の解析²²⁾など幅広い応用が進みつつある。

4 おわりに

本稿で紹介したTOF-SIMSの試料最表面に存在するHからUまでの元素情報、同位体存在比および化学構造を高感度に測定できるといった特徴は、他の分析手法には無いものが多く、そのためTOF-SIMSによる鉄鋼材料の解析は年々需要が増してきている。また、課題であったマスペクトル解析の複雑さについては、特定の質量数の二次イオンを抽出し、分解・再イオン化することでスペクトルを単純化するMS/MS機構²³⁾、多成分により複雑化したスペクトルを成分毎に

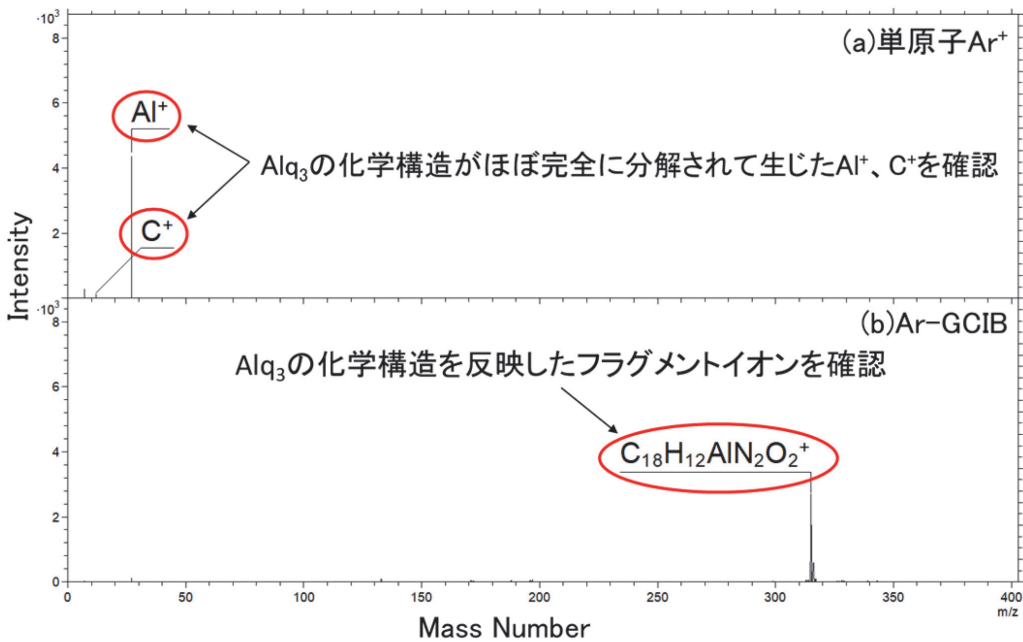


図14 Alq₃層のマスペクトル (Online version in color.)

分離する多変量解析の適用²⁴⁾が普及しつつある。定量化の難しさについてもスパッタにより放出された中性粒子をレーザーによりポストイオン化することで、検出感度の向上と共にマトリクス効果を低減可能な Laser-SNMS²⁵⁾ による改善が進められおり、今後の更なる技術革新が期待される。

最後に本稿で紹介した通り TOF-SIMS は試料最表面の情報を高感度で得ることが可能な分析手法であるが、同時に僅かなコンタミの付着でも測定に影響を及ぼすことをご留意頂きたい。特に人由来のコンタミとして知られている脂肪酸系の炭化水素や Na, K などのアルカリ金属は検出感度が非常に高いため、目的となる試料情報が失われる可能性が十分にある。今後、TOF-SIMS を検討する機会があれば、試料の取り扱い方法については特に以下の点にご注意頂ければ幸いです。本稿により少しでも TOF-SIMS にご興味頂ければ幸いです。

- ・手で触れない、清浄な手袋、ピンセットを使用する
 - ・直でポリ袋に入れない、ケースに入れるまたはアルミホイルで包む
 - ・マーキングをする場合は、マジックではなくケガキ
 - ・テープで固定する場合は、使用を最低減に抑える
- (但し、金属中の微量元素の面内分布を測定する場合は、試料凹凸による検出強度への影響を避けるため鏡面研磨を行う場合もある。)

参考文献

- 1) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki and T. Seki : Current Opinion in Solid State and Materials Science, 19 (2015), 12.
- 2) F. Kollmer : Applied Surface Science, 231-232 (2004), 153.
- 3) H. van der Wel, F.C.B.M. van Vroonhoven and J. Lub : Polymer, 34 (1993) 10, 2065.
- 4) U. Bexell, V. Stanciu, P. Warnicke, M. Östh and P. Svedlindh : Applied Surface Science, 252 (2006), 7252.
- 5) V. Kumar : Applied Surface Science, 388 (2016), 64.
- 6) R. Holeňák, T. Spusta, M. Potoček, D. Salamon, T. Šikola and P. Bábor : Materials Characterization, 148 (2019), 252.
- 7) C. Bich, D. Touboul and A. Brunelle : International Journal of Mass Spectrometry, 337 (2013), 43.
- 8) J.G. Bauer, R. Treichler, T. Hillmer, J. Müller and G. Ebbinghaus : Applied Surface Science, 50 (1991), 138.
- 9) M. Galván-Arellano, J. Díaz-Reyes and R. Peña-Sierra : Vacuum, 84 (2010), 1195.
- 10) 富田浩 : 工業化学雑誌, 67 (1964) 11, 1769.
- 11) 山口直治 : 日本金属学会会報, 5 (1966) 2, 95.
- 12) 御石浩三 : Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, 57 (2009) 1, 23.
- 13) 星考弘 : 日本画像学会誌, 50 (2011) 5, 455.
- 14) M. Kubicek, G. Holzlechner, A.K. Opitz, S. Larisegger, H. Hutter and J. Fleig : Applied Surface Science, 289 (2014), 407.
- 15) 田中智仁, 林 俊一 : 新日鉄住金技報, (2017) 408, 26.
- 16) R. Silverstein, O. Sobol, Th. Boellinghaus, W. Unger and D. Eliezer : Journal of Alloys and Compounds, 695 (2017), 2689.
- 17) K. Endo, K. Hayashi, T. Ida, D. Matsumoto and N. Kato : Journal of Surface Analysis, 17 (2010) 1, 2.
- 18) S. Lee, H. Ha, J. Y. Lee, H. K. Shon, T. G. Lee, M. C. Suh and Y. Park : Applied Surface Science, 564 (2021) 150402, 1.
- 19) S. Krivec, T. Detzel, M. Buchmayr and H. Hutter : Applied Surface Science, 257 (2010), 25.
- 20) S. Ferrari, M. Perego and M. Fanciulli : Applied Surface Science, 203-204 (2003), 52.
- 21) T. Tago, N. Kataoka, H. Tanaka, K. Kinoshita and S. Kishida : Procedia Engineering, 216 (2017), 175.
- 22) O. Romanyuk, I. Gordeev, A. Paszuk, O. Supplie, J. P. Stoeckmann, J. Houdkova, E. Ukraintsev, I. Bartoš, P. Jiríček and T. Hannappel : Applied Surface Science, 514 (2020) 145903, 1.
- 23) M. Finšgar : Microchemical Journal, 159 (2020) 105495, 1.
- 24) H. Lai, J. Deng, Q. Liu, S. Wen and Q. Song : Separation and Purification Technology, 254 (2021) 117655, 1.
- 25) S. Nishinomiya, N. Kubota, S.-i. Hayashi and H. Takenaka : Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 283 (2012), 55.

(2022年3月28日受付)