金属塩化物ならびに酸化物からの Ga・1 次イオン TOF-SIMS フラグメントパターンの推定

李 展平・星 孝弘・広川吉之助

アルバック・ファイ株式会社 ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

(2000 年 4 月 3 日受理; 2000 年 5 月 26 日掲載決定)

Inference of Ga Ion TOF-SIMS Fragments of Metal-chlorides and -oxides

Li Zhanping, Takahiro HOSHI and Kichinosuke HIROKAWA

ULVAC-PHI, Inc., 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

(Received April 3, 2000; Accepted May 26, 2000)

Gallium ion TOF-SIMS fragment patterns from some metal-chlorides and -oxides can be qualitatively inferred. Considering the electron affinities of Cl and O, comparatively higher than those of other metal elements, rules of nx ($y+1$) for positive ions and nx ($y+1$) for negative ions were introduced and applied to infer the fragment patterns of metal-chlorides, M_xCl_y , where the oxidation number of metal M is n . For oxides, M_xO_y (oxidation number of metal M is n), the rules used to infer the fragment patterns nx ($2y+1$) for positive ions and nx ($2y+1$) for negative ions. Further, the effect of water on the surfaces of chlorides and oxides, and the fragment patterns of some metal-nitrates are discussed.

1. はじめに

ある基幹構造を共通に有する一連の有機化合物群については経験的、基礎的な有機化合物の合成過程ならびに化合物の安定度など化学的性質、それにフラグメント構成元素の電子親和力やラジカルの性質などを考慮し、定性的ではあるが Ga・1 次イオン TOF-SIMS における出現フラグメントの構造を類推できた¹⁾。

金属や無機化合物については、すでに Ar または酸素を 1 次イオンとする S-SIMS において金属表面ならびに金属表面酸化物からの 2 次イオン放出をモデル計算するために金属元素と酸素の酸化数に注目し Fragment valence (K) として MO_n 型酸化物に対して $K=(q+2n)$ (ただし q はフラグメントの全酸化数, n は酸素の数 { M_mO_n 型の酸化物に対しては $K=(q+2n)/m$ }) のパラメーターを、そして正、負フラグメントの最大出現位置に相当する平均の酸化数を Lattice valence (G_0) と命名して求め 2 次イオン収率の計算が試みられている。それ

らに加えて、1 化合物の場合は、そのスパッタ過程における正、負両イオンへの分割によりイオン化がおこる。

2 各元素のイオン化エネルギーの大、小と 1 次イオンのイオン種とそのエネルギーによりイオン化の程度が規制される。3 化合物構成元素の選択スパッタなども考慮されなければならない...等に基づいてフラグメント出現が説明されて来ている²⁻⁵⁾。

しかし、Ga は酸素、Ar などガスと異なり、そのイオン化エネルギーは 6 eV と他の金属イオンの値 3~9 eV から、それ程かけ離れていない。そのため特に Na より重いアルカリイオンのように 5 eV 以下の低いイオン化エネルギーを有する元素でないかぎり 2 の論拠は薄弱である。そこで 2 の論拠にかわり、有機化合物の場合と同じくハロゲン化物や酸化物について、ハロゲン特に塩素ならびにフッ素そして酸素の電子親和力 (電気陰性度) が他の元素より大きいことに着目し、とくに出現フラグメントの負イオンはハロゲンまたは酸素過剰型で出現すると考えた。そのため電子親和力を 2 次イオン生成のパラメーターとして採用すれば、定性的ではあるが酸化物に限らず前報と同じように無機、有機化合物からの出現

E-mail: khirokawa@phi.com

フラグメントの規則性を類推できるものと判断し、実験結果と予測の比較を試みた。

2. 実験

測定装置は TRIFT-II (Physical Electronics) Ga⁺ 1 次イオン TOF-SIMS で 2 次イオン取り込み条件は 1 次イオン照射: 15 kV, 600 pA, パルス幅は 13 ns を 0.62 ns (直流), 11 kHz にパルス化, bunching し, 80 μm × 80 μm の面積を 1 次イオン走査した。

使用した塩化物や酸化物は市販品特級または 1 級試薬で通常の保存状態であるため表面吸着水や表面水和物の存在は確実である。そのため、これらの表面構成物質などを取り除くことを考慮し、同じく Ga⁺ 1 次イオンにより, 15 kV, 600 pA, 180 μm × 180 μm 面積を 3 s (SiO₂ 深さ約 2 nm 相当) をスパッタした後, その中央部約 80 μm × 80 μm の面積より 2 次イオンスペクトルも測定した。

3. 結果ならびに考察

塩化物, 酸化物の化学的, 物理的性質を考慮して 2 次イオンスペクトル採取の試料として H₂O の吸着, 結晶水が存在せず, 水和物が生じていないこと, アルカリイオン, や炭化水素などの汚染が無いこと...などが理想的であるが,

- 1 金属元素中の安定同位体存在比分布により 2 次イオンのスペクトルが分散する。
- 2 酸化物の場合には金属元素の酸化数に変化があり, 不定比化合物またスピネル構造など複合酸化物を形成したり, 塩化物の場合には金属元素が高次の酸化数を持つ錯塩を形成する可能性がある。
- 3 酸素 (1.46 eV) は塩素 (3.61 eV) ならびにフッ素 (3.4 eV) について電子親和力 (電気陰性度) が高い元素であるので⁷⁾, 電子を取り込むと同時に金属元素に塩素ならびに酸素は定比より過剰に付加し, 負イオンとして出現する確率が高い。

ことなども考慮に入れた。

3.1 塩化物からの出現フラグメント

無機化合物とくに塩化物の場合には通常化合物表面に吸着水, 水和物そして結晶水の存在を考慮しなければならない。

しかし, TOF-SIMS 装置の真空: 10⁻⁶ Pa 程度の圧力を考慮したとき, それらの水はかなりの程度まで表面から除かれる。その僅かな水の存在を考慮に入れつつ塩化物の分子式を M_xCl_y とすると塩素の酸化数は -1 であるので金属元素 M の酸化数により出現フラグメントの構造が異なることになる。

塩素の電子親和力は金属より大きいため電子を受け取り, 負イオン側に塩素過剰型のフラグメントが正イオン側に塩素不足型のフラグメントが出現すると推定される。

そのため, M の酸化数を n とすると正イオンとして $nx - y$ の関係を満足する M, MCl, M₂Cl, M₂Cl₂, M₃Cl₂, ... のフラグメント群が出現すると同時に負イオンとして $nx - y$ の関係を示す Cl, Cl₂, MCl, MCl₂, MCl₃, M₂Cl₃, ... などのフラグメント群が出現することが定性的に予測できる。

FeCl₂, NiCl₂, CuCl₂, ZnCl₂ の各塩化物を測定したが Fig. 1, Fig. 2 に代表例として FeCl₂ と CuCl₂ の 2 次イオンスペクトルを示す。各塩化物とも予想どおりのフラグメント群を与えた。

しかしフラグメント形成時における塩化物表面と, そこに存在する水との反応について CuCl₂ を例に考察すると CuCl₂ は 2 H₂O の結晶水を持ち, その結晶水は 10⁻⁶ Pa の真空中ではほぼ離脱する⁶⁾。しかし, 残った僅かな水と CuCl₂ 表面との化学反応が出現フラグメントの構造に影響を与えることになる。

それらの様子に関しての化学反応を推定すると

- 1 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CuCl}_2\text{H}_2\text{O}_3 \dots$ 正負両フラグメントに出現。
- 2 $2 \text{CuCl}_2 + 3/2 \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_3\text{Cl} + 3/2 \text{Cl}_2 \dots$ 負フラグメントに優先出現。
- 3 $2 \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}_3\text{ClH}_2 + 3/2 \text{Cl}_2 \dots$ 正フラグメントに出現。
- 4 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_3\text{H}_2\text{O}_3 \dots$ 負フラグメントに優先出現。
- 5 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_4\text{H}_2\text{O}_3 \dots$ 負フラグメントに優先出現。

となり化合物表面で H₂O, O₂ そして Cl₂ と塩素イオンが反応過程で関与している場合には負イオンのフラグメントが優先的に出現し, その関与が無い場合には正負両フラグメントが出現するという電子親和力の高い塩素が反応に関与すると負イオンの出現が優先するという興味ある結果となった。

3.2 酸化物からの出現フラグメント

酸化物については M_xO_y の安定酸化物を想定し, O の酸化数が -2 であるので優先的に出現するフラグメントは金属イオン M の最低安定酸化数を n とすると正イオンで $nx - (2y + 1)$, 金属の最高酸化数を n とすると負イオンで $nx - (2y + 1)$ の条件を満たすのではないかと予想される。

これらの仮定で数種の代表的酸化物の出現フラグメントを表面吸着水や水和物が存在しないものとして類推し

Fig. 1 Mass spectra of FeCl_2 .

Fig. 2 Mass spectra of CuCl_2 .

Fig. 3 Mass spectra of Al_2O_3 .

Table 1 Fragments inferred to appear from oxides.

Oxide	Oxydation No. (Main No.)	Isotope abundance	Positive ion	Negative ion
MgO	2 (2)	²⁴ Mg : 78.1	Mg (24)	O (16)
		²⁵ Mg : 10.0	Mg ₂ O (64)	MgO (40)
		²⁶ Mg : 11.0		MgO ₂ (56)
Al ₂ O ₃	3 (3)	²⁷ Al : 100	Al (27)	O (16)
			AlO (43)	AlO (43)
			Al ₂ O (70)	AlO ₂ (59)
			Al ₂ O ₂ (86)	Al ₂ O ₃ (102)
			Al ₃ O ₄ (145)	Al ₂ O ₄ (118)
			Al ₄ O ₅ (188)	Al ₂ O ₅ (134)
			Al ₅ O ₇ (247)	Al ₃ O ₅ (161)
TiO ₂	2, 3, 4 (4)	⁴⁶ Ti : 8.0	Ti (48)	O (16)
		⁴⁷ Ti : 7.3	TiO (64)	TiO ₂ (80)
		⁴⁸ Ti : 73.8	Ti ₂ O (112)	TiO ₃ (96)
		⁴⁹ Ti : 5.5	Ti ₂ O ₂ (128)	Ti ₂ O ₄ (160)
		⁵⁰ Ti : 5.4	Ti ₂ O ₃ (144)	Ti ₂ O ₅ (176)
			Ti ₃ O ₄ (208)	
Cr ₂ O ₃	2, 3, 4, 5, 6 (3)	⁵⁰ Cr : 4.4	Cr (52)	O (16)
		⁵² Cr : 83.8	CrO (68)	CrO (68)
		⁵³ Cr : 9.5	Cr ₂ O (120)	CrO ₂ (84)
		⁵⁴ Cr : 2.4	Cr ₂ O ₂ (136)	CrO ₃ (100)
			Cr ₃ O ₂ (188)	Cr ₂ O ₃ (152)
			Cr ₃ O ₃ (204)	Cr ₂ O ₄ (168)
				Cr ₂ O ₅ (184)
				Cr ₃ O ₆ (252)
Mn ₂ O ₃	2, 3, 4, 5, 6, 7 (3)	⁵⁵ Mn : 100	Mn (55)	O (16)
			MnO (71)	MnO (71)
			Mn ₂ O (126)	MnO ₂ (87)
			Mn ₃ O ₂ (197)	MnO ₃ (103)
			Mn ₃ O ₃ (213)	MnO ₄ (119)
			Mn ₄ O ₄ (284)	Mn ₂ O ₃ (158)
				Mn ₂ O ₄ (174)
				Mn ₃ O ₄ (229)
				Mn ₃ O ₅ (245)
Fe ₂ O ₃	2, 3 (3)	⁵⁴ Fe : 5.8	Fe (56)	O (16)
		⁵⁶ Fe : 91.7	FeO (72)	FeO (72)
		⁵⁷ Fe : 2.2	Fe ₂ O (128)	FeO ₂ (88)
		⁵⁸ Fe : 0.3	Fe ₂ O ₂ (144)	FeO ₃ (104)
			Fe ₃ O ₂ (200)	Fe ₂ O ₃ (160)
			Fe ₃ O ₃ (216)	Fe ₂ O ₄ (176)
				Fe ₂ O ₅ (192)
				Fe ₃ O ₄ (232)
CoO	2, 3, 4 (2)	⁵⁹ Co : 100	Co (59)	O (16)
			Co ₂ O (134)	CoO (75)
			Co ₃ O (193)	CoO ₂ (91)
			Co ₃ O ₂ (209)	Co ₂ O ₃ (166)
			Co ₄ O ₂ (268)	Co ₃ O ₃ (225)
				Co ₃ O ₄ (241)

Table 1 continue

NiO	2, 3, 4 (2)	⁵⁸ Ni : 68.3	Ni (58)	O (16)
		⁶⁰ Ni : 26.1	Ni ₂ O (132)	NiO (74)
		⁶¹ Ni : 1.1	Ni ₃ O (190)	NiO ₂ (90)
		⁶² Ni : 3.6	Ni ₃ O ₂ (206)	Ni ₂ O ₂ (148)
		⁶⁴ Ni : 0.9	Ni ₄ O ₂ (264)	Ni ₂ O ₃ (164)
				Ni ₂ O ₅ (196)
				Ni ₃ O ₃ (222)
				Ni ₃ O ₄ (238)
CuO	1, 2 (2)	⁶³ Cu : 69.2	Cu (63)	O (16)
		⁶⁵ Cu : 30.8	Cu ₂ O (142)	CuO (79)
			Cu ₃ O (205)	CuO ₂ (95)
			Cu ₃ O ₂ (221)	Cu ₂ O ₃ (174)
			Cu ₄ O ₂ (284)	Cu ₂ O ₂ (158)
				Cu ₃ O ₃ (237)
				Cu ₃ O ₄ (253)
Nb ₂ O ₅	2, 3, 4, 5 (5)	⁹³ Nb : 100	Nb (939)	O (16)
			Nb ₂ O (203)	NbO ₂ (125)
			NbO (109)	NbO ₃ (141)
			NbO ₂ (125)	NbO ₄ (157)
			Nb ₂ O ₃ (234)	Nb ₂ O ₆ (282)
			Nb ₂ O ₄ (250)	Nb ₃ O ₈ (407)
MoO ₃	3, 4, 5, 6	⁹² Mo : 14.8	Mo (96)	O (16)
		⁹⁴ Mo : 9.3	MoO (108)	MoO ₂ (124)
		⁹⁵ Mo : 15.9	MoO ₂ (124)	MoO ₃ (140)
		⁹⁶ Mo : 16.7	Mo ₂ O ₃ (338)	MoO ₄ (156)
		⁹⁷ Mo : 9.6	Mo ₃ O ₄ (446)	Mo ₂ O ₆ (280)
		⁹⁸ Mo : 24.1		Mo ₂ O ₇ (296)
		¹⁰⁰ Mo : 9.6		
Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	3, 4, 5 (3, 5)	¹²¹ Sb : 57.3	Sb (122)	O (16)
		¹²³ Sb : 42.7	SbO (138)	SbO (138)
			SbO ₂ (154)	SbO ₂ (153)
			Sb ₂ O (260)	SbO ₃ (169)
			Sb ₂ O ₂ (276)	Sb ₂ O ₃ (292)
			Sb ₂ O ₃ (292)	Sb ₂ O ₄ (308)
			Sb ₂ O ₄ (308)	Sb ₂ O ₅ (322)
			Sb ₃ O ₄ (430)	Sb ₃ O ₅ (446)
Ta ₂ O ₅	2, 3, 4, 5 (5)	¹⁸¹ Ta : 100	Ta (181)	O (16)
			TaO (197)	TaO ₂ (213)
			TaO ₂ (213)	TaO ₃ (229)
			Ta ₂ O (378)	TaO ₄ (245)
			Ta ₂ O ₃ (394)	Ta ₂ O ₅ (442)
				Ta ₂ O ₆ (458)
Bi ₂ O ₃	2, 3, 4, 5 (3)	²⁰⁹ Bi : 100	Bi (209)	O (16)
			BiO (225)	BiO (225)
			Bi ₂ O (434)	BiO ₂ (241)
			Bi ₃ O ₂ (459)	Bi ₂ O ₃ (466)
			Bi ₃ O ₄ (691)	Bi ₂ O ₄ (482)
			Bi ₅ O ₇ (1157)	Bi ₂ O ₅ (498)
				Bi ₃ O ₅ (707)

た。その結果を Table 1 に示す。

それに対し, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sb の酸化物について実験したが, 得られた 2 次イオンスペクトルのうち Al, Cr, Fe, Cu, Sb のスペクトルを Fig. 3 ~ Fig. 7 に示す。これらは市販試薬類を何ら処理せずに測定したスペクトルと表面汚染をスパッタリング排除したスペクトルであるが, 両者とも予想フラグメントが優先的に得られ, やはり化合物表面に存在する水の影響が出現している。

しかも表面水和物や吸着水などが原因と見られる水素原子が含まれたフラグメントが特に正イオン側に出現している。それら水素原子を含んだフラグメントの構造は電子親和力や水合エンタルピーなど, 特に電子親和力が 1.83 eV と高い OH が O と置換した構造を示し, $M_xO_yH_z$ の構造となるとすると M の酸化数を n とした場合, 正イオンは $(nx + z)$ ($2y + 1$), 負イオンは $(nx + z)$ ($2y + 1$) の条件を満たすことが予想される。しかも, Al_2O_3 のように H_2O との反応が酸, 塩基の両作用を示す場合には Fig. 3 に示されるように, やや複雑なフラグメント群となり, αFeOOH あるいは γFeOOH のような水酸化物は真空装置中のイオン照射で Fig. 8 のように Fe_2O_3 と

同じ 2 次イオンスペクトルを与えた⁶⁾。

優先的に出現する金属酸化物の Ga・1 次イオン TOF-SIMS フラグメントは完全酸化物 (水その他の汚染が表面に無く, 構造上ストイキオメトリー) ならば推定が十分可能であるが, 塩化物の場合と同様 H_2O の存在が予想される場合には, その影響を念頭に置いて 2 次イオンスペクトルを観察する必要がある。

また, Ni, Cu, Zn について酸素 (1.46 eV) よりも電子親和力が高い NO (3.92 eV) との化合物である $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ の 2 次イオンスペクトルを Fig. 9 ~ 11 に示すが, 前述の推定に従い負イオン側に NO_3 が結合したフラグメント群を与えている。

4. ま と め

SIMS における 2 次イオンスペクトルは定量的には測定試料中の目的元素の濃度, その元素の同位体存在比, 1 次イオンの種類とエネルギー, 試料中目的原子群の移動確率と開裂度, スパッタ収率, イオン化収率, そして検出系などを含めての装置関数などがパラメーターとして必要であるが, それらのパラメーターの大半は求められていない。しかし無機塩化物や酸化物のうち比較的簡

Fig. 4 Mass spectra of Cr_2O_3 .

Fig. 5 Mass spectra of Fe_2O_3 .

Fig. 6 Mass spectra of CuO.

Fig. 7 Mass spectra of Sb_2O_3 .

Fig. 8 Mass spectra of α -FeOOH.

Fig. 10 Mass spectra of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

単かつ典型的な化合物群の Ga・1 次イオン SIMS でのフラグメントは定性的ではあるが，原子の電子親和力（電気陰性度），金属元素の酸化数など比較的基礎的な化学的性質のパラメーターを考慮して，ある規則性をもってかなり正確に推定できた。

文 献

- 1) 高橋元幾，広川吉之助，島田晋吾：表面科学 **21**, 193 (2000).
- 2) C. Plog, L. Wiedmann and A. Benninghoven: Surf. Sci. **67**, 565 (1977).
- 3) K. Wittmaack: Surf. Sci. **89**, 668 (1979).
- 4) P.H. Dawson: Surf. Sci. **65**, 41 (1977).
- 5) M. Prager: Appl. Phys. **8**, 361 (1975).
- 6) K. Hirokawa and Y. Danzaki: Surf. Interface Anal. **4**, 63 (1982).
- 7) 日本化学会編：“化学便覧 改訂 4 版” (丸善，1993).