各種表面分析法の定量性

4. SIMS の 定 量 性

角 山 浩 三

川崎製鉄株式会社技術研究本部鉄鋼研究所 〒260 千葉県川崎町 1

(1986 年 6 月 13 日受理)

Quantitative Secondary Ion Mass Spectrometry

Kouzou TSUNOYAMA

Iron and Steel Research Lab. Kawasaki Steel Corp.
1, Kawasaki-cho, Chiba-shi 260

(Received June 13, 1986)

Present status of quantitative analysis by means of Secondary Ion Mass Spectrometry, which is a typical technique based on ion bombardment and secondary ion emission, is briefly summarized. Characteristic of this technique is marked dependence of the analytical values on the matrix of specimen and on analytical conditions, such as incident ion energy, its current intensity, beam diameter, and oxygen partial pressure in the sample chamber. Several methods have been developed for obtaining stable analytical value, and they are applied to the quantitative analysis of pure iron and GaAs. It is found that the relative errors are within $\pm 30\%$ and the detection limits of impurity elements in GaAs are $10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/cm³.

1. はじめに

イオンビームを固体試料に照射すると、その運動エネルギーにしたがって種々の形式の原子衝突がおこり、電子、光、中性原子、二次イオンなどが放出される。たとえば 10 eV～数 10 keV のイオンを照射した場合には、試料原子を囲む電子の影響が顕著となり、イオンは電子を励起しながら試料内に侵入する。侵入したイオンはやがて試料原子と衝突し、原子衝突のなだれ現象（衝突カスケード）をひきおこす。その結果として表面原子が一定値以上のエネルギーを獲得すると、試料外に放出されるようになる。この現象をスパッタリングというが、その時放出された粒子の一部はイオン化している。またこれらの一連の過程で、電子励起に起因する電子、光の放出もおこる。さらに特定の条件のもとでは、入射イオンが表面原子に散乱され、そのまま試料外に放出されることもある。

一方数 100 keV～数 10 MeV の高エネルギーイオンを照射した場合には、試料原子のまわりの電子はほとんど寄与しなくなり、試料原子の原子核と直接衝突するように

なる。このためイオンは後方に散乱されるようになり（ラザフォード散乱）、また原子核からの特性 X 線放出や、核反応がおこることもある。

イオンビームを用いた分析法はこのような過程をへて放出された粒子や光を利用して行われるが、現在実用に供されている主な手法を **Table 1** に示す。このうち本項の主題であるイオン-イオンの組み合わせとなっているのは、低エネルギー領域では二次イオン質量分析 (SIMS)、低速イオン散乱 (ISS) であり、高エネルギー領域ではイオン後方散乱 (RBS) である。SIMS はスパッタリング時に放出される二次イオンを質量/電荷比にしたがって分離して元素分析を行うもので、表面分析法の中で最も感度が優れている。ISS は照射イオンの表面原子による弾性散乱を利用したもので、重い元素ほど検出感度が高い。また RBS はラザフォード散乱により試料外に再放出されたイオンを検出するもので、サブミクロン厚の表面層に存在する元素の深さ方向の分析に適している。

これらの分析手法に関してこれまでに多くの研究が行われてきたが、今回の主テーマである定量性については、表面第一層の構造に敏感な ISS ではまだ十分な検

Table 1 Analytical techniques based on ion bombardment.

SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry

RBS: Rutherford Buck Scattering

ISS: Ion Scattering Spectrometry

PIXE: Proton Induced X-ray Emission

GDS: Glow Discharge Spectrometry

NRA: Nuclear Reaction Analysis

討が加えられていない。また RBS では、母体元素より重い元素たとえば Si 中の As を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の感度で検出できる程度であり、軽元素の B や P はほとんど分析不可能に近い。したがってここでは H~U の全元素を分析可能であり、また最も多数の装置が用いられている SIMS に限定して、定量分析の現状を紹介する。なお SIMS の中には最表層の分析を行うために低エネルギーのイオンを低電流密度で照射する static SIMS もあるが、ISS と同様の理由から、ここでは除外することにする。これらの手法については良くまとまったハンドブックが最近出版されたので¹⁾、参照していただきたい。

2. 二次イオン質量分析の基礎過程

SIMS においては、上述のようにスパッタリングと二次イオン生成が基礎過程になっている。このうちスパッタリングについては、核融合炉炉壁材料の損傷、IC パターンやコーティング皮膜の作製等の広い関連分野をもって、多くの研究者によってその機構が調べられている。純物質の場合遮蔽されたクーロンポテンシャルによる原子衝突を基本とする衝突カスケードを考えることによってほぼ理解することができる。しかし合金等の多成分系については、イオン照射により原子の再配列がおこることもあって、その機構はまだ解明されていない。このようなスパッタリングに関する研究の現状は志水²⁾により優れた解説が加えられているので、詳細はそれに譲ることとし、ここでは原子の再配列による試料表面層の変質が SIMS ではそれほど大きな問題とはならないことを指摘するだけにとどめたい。これは変質層がいったん形成され平衡状態に達した後では、変質層の表面から放出される原子がマトリックスから変質層に供給される原子の数にちょうど対応するようになり、二次粒子を

分析する SIMS は変質層下部のマトリックスを分析していることになるからである。

一方、二次イオン生成過程については、スパッタリング以上に複雑なことが知られており、この分析手法が実用材料の分析に利用されてから 10 年以上たった現在でも、その詳細は明らかになっていない。これまでに得られた実験結果を要約すると、

- 1) 二次イオンのエネルギー分布は数 eV のところにピークがあり、高エネルギー側は数 10 eV まで広がっている。ただし分子イオンの場合はピークがより低エネルギー側にシフトし、高エネルギー成分が少くなる。
- 2) Ar^+ イオン、酸素イオン、 Ga^+ や In^+ の金属イオンを照射した時の正イオンの放出確率は、イオン化ポテンシャルと同様の原子番号依存性を示す。
- 3) Cs^+ イオン照射時には 2) で放出確率の低かった元素が多数の負イオンを放出する。その原子番号依存性は電子親和力のそれに類似している。
- 4) 試料表面に酸素が存在していたり、酸素イオンを照射した場合には、正の二次イオン放出確率が $10^2 \sim 10^3$ 倍も増加する。試料室に酸素ガスを導入しても同様の効果が得られる。

このような現象を説明するためにこれまで多数のモデルが提案されてきた。それらを大別すると次の三つになる。第一のモデルは、イオン照射により励起状態の中性原子が放出され、その一部が autoionization や Auger de-excitation により電子を放出することにより正イオンが生成すると考えるもので、 Ar^+ などの希ガスイオンを用いることを前提としている^{3,4)}。最近では量子論的取り扱いも試みられている⁵⁾ が、得られた放出確率は非常に小さく、また上記の酸素の効果を説明することができない。第二のモデルはイオン照射によってまず正イオンが形成され、それが試料表面を離脱するときに一定の割合で電子と再結合するというもので⁶⁾、正イオンとして残る確率は電子の遷移確率、すなわち仕事関数によって決定される。このモデルはイオン照射領域を局所熱平衡プラズマで近似するという熱力学的分析手法の基礎になったものであるが、酸素により仕事関数が減少しているにもかかわらず正イオンの放出確率が増加する場合があります。また局所熱平衡の仮定と矛盾する実験結果も報告されている^{7,8)}。第三のモデルは、表面原子に照射イオンの運動エネルギーが伝わるような衝突カスケードの末期では原子間の 1 対 1 のエネルギー伝達ではなく表面原子やそこに注入されている照射イオンが分子状の形態でエネルギーを獲得するという現象がおこると仮定している^{7,9)}。この衝突複合体は一定の確率で分離イオン化するが、そ

こに酸素が含まれている場合には正イオンの放出確率が増加すると考えている。このモデルによれば単原子イオンのみならず分子イオンの生成も説明できるが、多くの物理量が未知のまま残されており、現象を定性的に説明するだけにとどまっている。

このようにこれまで提案されたモデルは不完全であり、まだ広く受け入れられるに至っていない。このため SIMS の定量分析法としては、標準試料を用いる通常の検量線法が現在一般に用いられている。

3. 二次イオン質量分析法の分析精度

実際に二次イオン質量分析を行うにあたっては、まず照射イオン種を選定し、その加速電圧、イオン電流強度、ビーム径などを設定することになるが、これらの分析条件によって分析結果が変動する。たとえば **Fig. 1** は B をイオン注入した Si に Ar^+ イオンを照射した時に放出される各種二次イオンの強度の入射エネルギーによる変化を求めたものである¹⁰⁾。いずれも Ar^+ イオンのエネルギーとともに増加するが、その割合は互いに異なっており、したがって定量分析時に基本となる B^+ の Si^+ に対するイオン強度比も一定でないことになる。また試料室に残存している酸素の影響も無視できない。前図の試料に 10 keV の Ar^+ イオンを照射した時の酸素分圧による二次イオン強度の変動を **Fig. 2** に示す。酸素分圧とともに Si^+ 、 B^+ 、 SiO^+ 等が急激に増加し、 10^{-5} Torr で飽和している。この飽和は Ar^+ イオンのエネルギーを 4 keV に下げると 10^{-6} Torr でおこるようになる。

Fig. 1 Energy dependence of secondary ion intensity for ion emission from clean Si surface.

Fig. 2 Variation of secondary ion intensity with oxygen partial pressure in the sample chamber.

このような分析条件の影響は鉄合金で詳細に調べられており^{11,12)}

- 1) Ar^+ イオン照射時には分析条件により二次イオン強度間の比が変動する。とくに残留酸素分圧の影響が著しい。試料室に酸素ガスを導入すると、分析条件の影響を受けなくなる。
- 2) 照射イオンとして酸素イオンを用いると、分析条件によらない安定した二次イオン強度比が得られる。ただし装置によっては酸素ガスを試料室に追加導入する必要がある。

等が明らかになっている。したがって使用する装置の特性を把握したうえで、試料毎に最適な分析条件を設定しなければならない。

一方二次イオンを検出するにあたっては、妨害イオンの存在に注意する必要がある。妨害イオンとしては他元素の分子イオン、多価イオン、ハイドロカーボンイオン、水素付加イオンなどがある。妨害イオンの存在は同位体比から知ることができるが、その影響を除くには、妨害されていない他の同位体を用いる、質量分解能の高いスペクトロメータを用いる、二次イオンのエネルギー分布が単原子イオンと分子イオンで異なることを利用する、真空排気系を改善する、などが必要となる。**Fig. 3 a)** に質量分解能を 7000 にあげ、Si 中にイオン注入した ^{31}P を $^{30}\text{SiH}^+$ から分離した例を、また **b)** に ^{29}Si $^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ イオンによる $^{75}\text{As}^+$ イオンへの妨害を、二次イオン検出エネルギー範囲を高エネルギーにシフトして除去した結果を示す¹³⁾。

この他、より精度の高い分析を行うには、一度スパッタされた粒子が周辺に降り積り、その後のイオン照射時に再スパッタされて二次イオンを放出するというメモリ

Fig. 3 Elimination of mass peak overlap.

a) In-depth profile of P in Si obtained by using high mass resolution SIMS, b) Distribution of As obtained by shifting the energy window of mass analyzer

Fig. 4 Variation of the ion intensity ratio with the concentration of C in Fe-Nb and Fe-V alloys.

一効果も考慮に入れておく必要がある。また試料が絶縁物の場合には、試料表面に導電性の薄膜を格子状にかぶせる、電子ビームをイオンビームと同時に照射して電荷の中和をはかるなどによりチャージアップを妨ぎ、二次イオン強度を安定化させるようにしなければならない。

以上の諸注意を払いながら求めた二次イオン強度をもとに、検量線法により分析値を求めることになるが、ここでさらに二次イオン放出確率が試料の組成、構造により変化することに留意しなければならない。Fig. 4 は 0.2 at% の Nb ないし V を含む鉄合金を浸炭していった時の Nb ないし V の Fe に対する二次イオンの強度比の変化を示す。これらの元素の間では原子比が一定であるにもかかわらず、C 量が増加し、炭化物が形成されるようになると突然イオン強度比が大きくなり、その後

は炭化物量とともに増加している¹⁴⁾。このようなマトリックス効果は酸素が存在している時に最も顕著となる。一例として Si 中に酸素をイオン注入して形成した SOI 基板において表面 Si 層中に拡散させた B の分布を求めた結果を Fig. 5 に示す¹⁵⁾。酸素の存在により二次イオン放出確率が増加するため、B⁺ イオンの強度は酸素の分布に対応するような複雑な変動を示している。このような酸素による二次イオン強度の強調効果は、この試料では O⁺ 二次イオン強度で補正できることが判明しており、その補正法を用いてより正確な分布を求めなおして

Fig. 5 In-depth profile of B in a Si substrate having a buried oxide layer.

Table 2 Quantitative analysis of iron standards by means of working curve approach.

	1261		1262		1263	
	standard value	analytical value	standard value	analytical value	standard value	analytical value
B	0.0005	0.0005	0.003	0.004	0.0010	0.0015
Al	0.028	0.028	0.08	0.07	0.25	0.18
Si	0.20	0.22	0.39	0.34	0.78	0.54
P	0.017	0.007	0.043	0.014	0.026	0.007
Ti	0.019	0.020	0.09	0.12	0.06	0.05
V	0.011	0.011	0.04	0.03	0.29	0.24
Cr	0.69	0.56	0.29	0.24	1.33	1.05
Mn	0.66	0.65	1.03	1.01	1.49	1.48
Co	0.024	0.033	0.29	0.31	0.05	0.04
Ni	1.99	2.34	0.59	0.59	0.31	0.39
Cu	0.048	0.057	0.49	0.62	0.10	0.15
Zr	0.01	0.03	0.21	0.62	0.048	0.081
Nb	0.02	0.01	0.28	0.26	0.049	0.020
Mo	0.20	0.35	0.070	0.109	0.029	0.070

(wt%)

いる。なおマトリックス効果の補正法としてはこの他分子イオン種を用いる方法などが提案されているが、どのような場合にも適用できるような一般的な手法はまだ見出されていない。したがって SIMS においては試料とできるだけ同一のマトリックスの標準試料を用意することが、高精度の定量分析を行う上で重要な技術になっている。

こうした点を考慮に入れて定量分析を行なった結果を **Table 2** および **Fig. 6** に示す。Table 2 は NBS 純鉄シリーズの標準試料を分析したもので、3 試料 42 元素のうち 22 元素 (52%) が相対誤差 $\pm 30\%$ 以内にある。比較的誤差の大きい元素は P, Zr, Mo であり、その一因として試料の不均一性が考えられている¹⁶⁾。Fig. 6 は日本学術振興会 145 委員会 GaAs 結晶中の不純物分析分科会が実施した 9 分析機関によるラウンドロビン分析の結果の一部である¹⁷⁾。用いた試料は Cr, Fe 等をドーブした LEC 結晶で、各分析機関が選定した化学分析法, SIMS 分析法により定量値を求め、その相関をまとめて示してある。1 分析機関内の測定値のばらつき (45° の直線からのずれ) は多くの元素で $\pm 10\%$ 以内、分析機関間では $\pm 30\%$ 以内という優れた値になっている。また定量下限として $10^{14} \sim 10^{15}$ atoms/cm³ とスパークイオン源質量分析より若干良い値をあげている。

ところで SIMS は本来深さ方向の分析に適した手法であり、多層膜の組成分析などに有効である。このような場合も上述の方法により各深さごとに定量分析が可能である。ただイオン照射による原子の再配列 (atomic

Fig. 6 Round-robin analysis of Cr in GaAs.

mixing knock-on), スパッタリングの不均一性, 伝導度の影響などさらに多くの点を考慮に入れる必要がある。

4. おわりに

イオン-イオンの組み合わせのうち、現在最も幅広く用いられている SIMS について、分析上の問題点、定量分析の現状を紹介した。紙数が限られているため装置に関してほとんど触れることができなかったが、実際の分

析ではハードウェアの影響を無視することができない。とくに排気系の役割は大きく、今後さらに超高真空の装置が開発されれば、ここに述べた内容を大幅に書き換える必要が出てくるものと予想される。

ところでどのような分析法においても、それに適した標準試料の整備が重要である。鉄鋼材料では諸先輩の努力により優れた標準試料群が用意されており、これがSIMSの定量性を検討する上での貴重な手がかりとなった。今後各種の新材料に適用してゆくにあたって、この点に十分留意する必要がある。

文 献

- 1) 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編集：“マイクロビームアナリシス”，(朝倉書店，1985)。
- 2) 志水隆一：応用物理，**54**，876 (1985)。
- 3) R. Costaing and J. F. Hennequin：“Ad. Mass Spectrom. **5**”，Ed. by A. Quayle, (Inst. Petrol., London, 1972) p. 419.
- 4) G. Blaise and G. Slodzian：J. Phys. (Paris) **31**, 93 (1970)。
- 5) たとえば J. M. Schroer：Surf. Sci. **35**, 485 (1973)。
- 6) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne：Anal. Chem. **45**, 1421 (1973)。
- 7) 角山浩三，大橋善治，鈴木敏子：質量分析，**25**，297 (1978)。
- 8) G. Blaise and G. Slodzian：Surf. Sci. **40**，708 (1973)。
- 9) G. Slodzian：“Proc. SIMS III”，(Springer-Verlag, 1982) p. 115.
- 10) J. Maul and K. Wittmaack：Surf. Sci. **47**，358 (1975)。
- 11) 草尾健司，吉岡芳明，小西文弥：National Tech. Rep. **23**, 14 (1977)。
- 12) 鈴木敏子，角山浩三，大橋善治：日本学術振興会第141委員会第8回委員会資料 (1976)。
- 13) R. J. Blattner and C. A. Evans Jr.：SEM/1980/IV (SEM INC., AMFO' HARE 55)。
- 14) K. Tsunoyama, Y. Ohashi and T. Suzuki：Anal. Chem. **48**, 832 (1976)。
- 15) Y. Homma, H. Tanaka and Y. Ishii：Proc. SIMS IV (Springer Verlag, 1984), p. 98.
- 16) 角山浩三，鈴木敏子，大橋善治，岸高 寿：質量分析，**28**，1 (1980)。
- 17) 黒沢 賢，本間芳和，中村 靖，野村紘一，吉岡芳明，柴田雅裕，横山 武，干川圭吾，小川智哉：応用物理，**54**，1074 (1985)。