最新機器分析講座 (第XV講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79 [2], 81-85 (2006)

二次イオン質量分析法 — TOF-SIMS 法の紹介 —

藤田 幸市*

1. はじめに

SIMS (二次イオン質量分析装置) が製品化され広く分析法として使用されるようになってほぼ30年になる。原理的には、イオンビームを試料に照射して、表面から発生する二次イオンを質量分析するものであるが、質量分析計の方式により、扇型の電場と磁場を組み合わせたセクタータイプのSIMS、四重極型質量分析計を使用したQ-ポールSIMS、飛行時間型質量分析計を使用したTOF (Time of Flight) SIMSがある。また、測定モードとして照射イオンの線量により、試料表面を掘り進みながら測定するダイナミックSIMS (D-SIMS)、最表面の情報を非破壊に近い状態で測定するスタティックSIMS (S-SIMS) がある¹⁾。一般的にはセクタータイプ、Q-ポールはD-SIMSとして使用され、TOF-SIMSはS-SIMSとして使用されている。

イオン照射量が少ないTOF-SIMSは、絶縁物の測定が容易であり、D-SIMSと違い有機化合物の化学構造をかなり保ったままイオン化できるので、有機化合物の同定が容易であるという特徴をもつ。さらに最近はクラスターイオンソースの実用化により、 M/Z が数百以上のハイマスマフラグメントの検出が容易になり、有機物質の測定に対してますます有力な手段になってきている。

その一方で、TOF-SIMSはXPS、オージェ電子分光等のほかの表面分析法に対して、まだ普及度は低く(2005年現在で日本国内での累計は80台程度と推定される。)、TOF-SIMSの解説書、とくにこれからTOF-SIMSでの分析を考えている人への入門書は皆無に等しい。著者もTOF-SIMSに関しては、専門で分析を行われている方々に比べわずかな経験と浅薄な知識しかもち合わせていないが、逆に数々の分析装置にかかわってきた経験から、これからTOF-SIMSを始める方に、TOF-SIMSを理解するうえでの勘所を説明できればと思います執筆を受諾した次第である。

2. 測定原理と装置の構造

TOF-SIMSは、大きく分けると一次イオン源、超高真空試料

平成17.12.14 受理
Secondary Ion Mass Spectrometry
— Time of Flight Secondary Mass Spectrometry —
Koichi FUJITA

*株式会社日立ハイテクトレーディング 電子機器一部Aプロジェクトグループ
東京都港区西新橋2-24-14 (〒105-8418)

図-1 TOF-SIMS装置の一例 (ION-TOF社TOF-SIMS5) (巻頭カラー写真参照)

チャンバー、飛行時間型質量分析計から構成される。装置の概観とその構造の一例 (ION-TOF社TOF-SIMS5、以下の説明に使用する数値、構造はこの装置に基づく) をそれぞれ図-1、図-2に示す。

一次イオン源には、液体金属イオン銃 (LMIG: Liquid Metal Ion Gun) が使用される。イオンソースとしては、Ga, In等が使用されてきたが、最近では、より質量数が高く、クラスターイオンが使用できるAu、さらによりクラスターイオンの発生率の高いBiが使用されている。クラスターイオン (Au_3^+ , Bi_3^+ 等3量体が一般的) の使用により、質量数が数百以上の領域での二次イオン検出感度が2~3桁向上する。クラスターイオンを使用するイオン銃では、これらのクラスターイオンを質量で選別する機能を有している。

一次イオンは、幅1 nsec以下、繰り返し周波数が数KHzから50 KHzのパルスに成型され、さらに数ミクロンにフォーカスされ試料を走査する。

試料から発生した二次イオンは引き込み電極 (Extractor Electrode) に印加された電圧により、加速され、飛行時間型質

〔氏名〕 ふじた こういち
〔現職〕 (株)日立ハイテクトレーディング
電子機器一部 Aプロジェクトグループ
〔趣味〕 卓球, テニス, ギター
〔経歴〕 1972年名古屋大学工学部原子核工学科卒。同年 日製産業(株)入社

TOF-SIMSの構造(スパッタガン付き)

図-2 TOF-SIMSの構造の一例(巻頭カラー写真参照)

図-3 飛行時間型質量分析計の原理(巻頭カラー写真参照)

量分析計へと導かれる。図のシステムでは、反射型(リフレクトロン)のフライト(ドリフト)チューブを使用していて、2 mの距離を飛行する時間により質量分離を行っている。

図-3は飛行時間型質量分析計の原理を模式的に示したもので、飛行時間 t はイオンの質量数 m の平方根に比例することがわかる。一次イオンパルスが照射され、続いて引き込み電極に電圧が印加され、二次イオンがドリフトチューブを通過して検出器に到達するまでがTOF-SIMSの1サイクルになる。このサイクルが繰り返されて測定が行われる点がTOF-SIMSの動作を理解するうえで重要なポイントとなる。実際の数値を考えると(一価のイオンの場合)、繰り返し周波数10 KHz、1周期は100 μ sec、引き出し電圧が2 KVの場合、この時間で検出器まで100 μ secで到達できる二次イオンの質量 M は約1000までになる。飛行時間 t は二次イオンの質量 M の平方根に比例するので、繰り返し周波数を5 KHzにすれば、検出できる質量範囲は約4000まで広がることになる。TOF-SIMSでは、 $M = 10,000$ 以上の検出が可能である。

検出器にはマルチチャンネルプレート、シンチレータとフォ

トマルチプライアーを組み合わせたものが使用される。ここでイオンはパルス信号に変化され(電流増幅率: 約 10^8)到達時間を横軸としたスペクトルとして記録される。検出系の時間分解能は約100 psecである。

試料ステージは、X, Y, Z, 回転, 傾斜の移動機構を備える。試料ステージには、複数の試料を固定できるサンプルホルダーや、ディスク、ウェーハ等をそのまま載せられるホルダーが装着できるようになっている。サンプルホルダーはロードロック(予備排気室)を経由してメインチャンバーに導入される。

試料室には、試料ステージのほかに試料の表面をモニターするCCDカメラ付光学顕微鏡、絶縁物測定のための中和電子銃が装着される。試料室内は 10^{-8} mbar (10^{-6} Pa)以下の真空度に保たれる。

TOF-SIMS装置には、深さ方向の分析を行うために独立したスパッタ専用のイオンガンを装着することができる。これによりダイナミックSIMSと同じように深さプロファイリングの測定が可能なる。図-2ではスパッタガンはメインチャンバーの右45度に装着されている。スパッタイオンとしては、主に陰イオン測定をする場合セシウム(Cs)、陽イオン測定をする場合には酸素が使用される。深さ方向分析は従来無機物質に限られてきたが、最新では C_{60} のスパッタガンを使用することにより高分子試料の深さ方向分析も試みられている。(Q&A1参照)

3. 測定とデータ解析

試料の前処理はとくに必要ない。紙、フィルム等の試料は、1 cm角程度の小片にして両面テープで試料台に固定する。またはクリップで直接サンプルホルダーに装着する。このとき浮きが出ないように平坦性に注意する。試料の作成に際しては表面の汚染には十分注意する必要がある。

測定には、表面の定性分析を目的としたスペクトル測定と構成物質の面内分布を測定するイメージング測定があるが、操作としては基本的には同じである。データの取り込み時間はスペクトル測定で1, 2分、イメージングで数分から十数分である。未知試料の場合はPositiveとNegative両方のスペクトルを測定する。図-4にスペクトル例を示す。

測定されたスペクトルデータはそのままでは、横軸が時間、縦軸はイオンカウントなので、まず時間軸を質量数に変換するマスキャリブレーションを行う。これはどのスペクトルにも存在するH, H₂, C (Positiveの場合)等のピークを指定すれば自動計算で横軸は質量数に換算される。さらに、その試料に間違いなく存在する元素、フラグメントを使いハイマス領域でのキャリブレーション精度を上げることができる。TOF-SIMSはミリマス測定が可能である。たとえばCHO (29.003)とC₂H₅ (29.039u)のように単位質量数では同じフラグメントの分離、同定が可能である。この性能を十分活用するにはキャリブレーション精度を上げることは重要なポイントとなる。

キャリブレーションが終了したら、ピークの質量数を測定し、どのような元素またはフラグメントによるものか解析を行う。カーソルでピークを指定すれば、ソフトウェアがピーク中心の質量数を計算し、その質量数に対応する元素、分子フラグメントの候補リストを表示する。その候補の中から使用者が、質量

図-4 スペクトル例 (PET, クリア)

図-5 質量スペクトル解析 (巻頭カラー写真参照)

誤差、試料の組成、分子構造を考えてピークの帰属を決定することになる。図-5参照。

その際、同位体のピークの確認、有機物の場合には分子構造がわかっていれば、近傍にあるピークとの質量差やフラグメンテーションの妥当性を考慮しながら、ピークの同定を進めていくことになる。

ソフトウェアにはこの検討を支援するツールが用意されている。

イメージング測定は、500 μm角から10 μm角程度の視野を観察できるビームラスタ法と最大9 cm角の視野を観察するステージラスタ法の二つの方式がある。TOF-SIMSでは1ピクセルごとに質量スペクトルがまるごと取り込まれるので、測定の前の設定では、主要な質量ピーク強度を確認してイメージの取り込みを行い、測定後にスペクトルを詳細に解析して、その結果に基づき観察したい成分に起因する質量ピークのイメージを得ることが可能である。この操作は生データ (raw data) が保存されていれば、何度でも可能である。また、イメージより特定の領域を切り出しその領域での質量スペクトルを表示させることもできる。

イメージングの測定にあたって知っていなければならないのは観察視野範囲 (倍率) と一次イオンビームのモードの設定である。通常一次イオンビームは高質量分解能 ($M/\Delta M \approx 10,000$) を得るために、バンチング (Bunching, パルス圧縮, Q&A3参照) をかけて使用する。このモードでは、収束レンズの色収差によりビーム径は2 μm程度が限度で、観察視野範囲は100 μm

Bunched mode

Burst alignment mode

Mass Resolution

^{27}Al : $M/\Delta M = 12,200$

Mass Resolution

nominal mass

図-6 測定モードによる空間分解と質量分解能 (巻頭カラー写真参照)

程度が下限となる。(ただし、最新の装置ではこの値は約1/2に改善されている)。これより高倍率で観察が必要な場合は、バンチングをかけずに使用することになるが、質量分解能は数百から単位質量数 (一次イオンパルス幅の設定による) になる。図-6参照。このモード (図-6ではBurst Alignment Modeと表記されている。) ではビーム径0.2 μm, 視野範囲10 μm程度までの観察が可能になる。ただし、同位体と有機物のフラグメントの質量干渉 (例: AlとC₂H₃, AlHとSi, ³⁷ClとC₃H等) に注意する必要がある。装置によっては、パルス幅の狭い一次イオンビームを1サイクル当たり数個照射し、ビーム径0.3 μm, 質量分解能 $M/\Delta M \approx 5,000$ で測定できるモードの使用も可能である。ただし、質量範囲は約100以下の範囲に限定される。

4. 絶縁物の測定

絶縁物の測定ができることは、TOF-SIMSが近年とくに注目されている大きな要因の一つである。一次イオンの照射によって試料から大量の二次電子が発生するために、プラスに帯電するが、TOF-SIMSでは、低加速 (20 eV) の電子銃を試料に照射することにより容易に中和することが可能である。低エネルギーで試料上にスプレーされた電子は、試料のプラスに帯電した箇所引き付けられその電荷を中和する (自己中和機能)。この方式は、電子線照射による試料表面の熱ダメージを抑えることができ、有機物のように熱に弱い試料にも使用できる。さらにビームの走査方法にも、ランダムラスタという方式が使用され電荷の中和をより効果的に行う工夫が凝らされている。これは、SEMなどで一般的に使用されている走査する方法 (Saw tooth raster: 鋸歯型波形電圧を偏向電極に印加する走査方式) と異なり、走査エリアのピクセルをランダムな順で測定していく方式である。たとえば128×128のピクセルサイズで測定する場合、(25, 48) → (12, 10) → (92, 51) といったようなランダムな順でビームを移動し最終的には128×128点すべてを測定することになる。これによりビームが当たった場所の隣に次のビームが当たることがなくなり電荷が次々蓄積せず中和が容易になる。

高分解能（狭い観察領域）で測定するときは、上記の機能を使用して測定を行っても帯電の影響を取り切れない場合が生じる。その場合は測定サイクルを落とす（たとえば10 KHzから5 KHzに）方法も有効である。

絶縁物の測定では、帯電の補正と同時に、TOFアナライザーの設定も試料により最適化する必要がある。これは、試料の表面全体の電位が、導電性試料に対して変化し、実効的にTOFアナライザーに引き込まれる二次イオンに対する加速電圧が変わってくるためである。これに対しリフレクトロンタイプのTOF-SIMSの場合では、リフレクターの電圧を調整し対応する。

5. 測定例

5.1 カラーフィルター

図-7は液晶のカラーフィルターを測定したものである。測定範囲は $50 \times 50 \mu\text{m}$ 、一次イオンソースに $\text{Bi}_{(3)}^{++}$ を使用し測定時間は190秒である。ブルーの染料に対しては質量数413、グリーンには641のピーク強度を使用して右に示すイメージングを得ている。

5.2 自動車の塗装の欠陥の解析

図-8は自動車の塗装膜の欠陥部（浮きが出た部分）の解析例である。左下が正常部分の質量スペクトルでクリアコート材料

からの C_xH_y のフラグメントピークのみであるが、左上の欠陥部分の質量スペクトルからは潤滑剤からの C_xF_y のフラグメントが観察された。さらにスペクトルの解析の結果、潤滑剤は搬送ラインの機材のものと同定され、搬送途中に付着したものと判明した。右の画像は潤滑剤とクリアコート、それぞれのイオン強度を三次元表示したものである。

6. まとめ

TOF-SIMSは、不良解析、製品開発のための分析手段として非常に広い産業分野で使用され始めている。各種製品の素材が金属から高分子、それらの複合材料に広がり、構造も微小化されているため、TOF-SIMSでないと分析が困難な試料も多くなってきている。一方で文頭でも述べたように、装置の普及台数はまだまだほかの表面分析装置に比べて少なく、その分析手法、応用範囲に関しての情報提供が十分行われているとは言い難い。本稿が読者の皆様の分析手法上の問題解決の手段として、TOF-SIMSを検討する際の手助けに少しでもなれば幸いである。

本稿の作成においてION-TOF社Dr. M. Terhorstより資料、データの提供、(株)日立サイエンスシステムズ奥平主任技師には測定手法全般にわたる助言をいただきましたことを感謝いたします。

7. FAQ

Q1 高分子素材の多層膜の分析を行いたいのですが？

A1 SIMSはイオンのスパッタ効果を用いて深さ方向の組成プロファイルを測定できるのが特長の一つである。TOF-SIMSにおいては、スパッタイオンビームで試料表面を掘り、一次イオンビームでその表面を分析するサイクルを繰り返し深さ方向分析を行う（第2章参照）。高分子素材の場合は、スパッタイオンビームが表面下層（すなわちこれから一次イオンで分析する面）の分子に与える損傷が大きくなり、深さ方向分析のこの方法は使用できない。

このため、多層膜の構造の評価には、断面試料を作成して

図-7 カラーフィルターの分析例（巻頭カラー写真参照）

(Sample provided by BASF Coatings AG, Germany)

図-8 自動車の塗装の欠陥の解析（巻頭カラー写真参照）

観察することになる。紙などの簡単に切れやすい試料はバースタイプの断面ホルダーに試料を挟み、剃刀の刃で断面を作成し平面のイメージングで観察する方法が取られる。切れにくく、層により固さが異なる試料に対してはマイクロトームにより切削し断面出しを行う。この場合に使用する樹脂の選択には、試料表層への浸潤を考慮する必要がある。試料表面どうしを合わせて包埋する方法も有効である。

最近の多層膜試料では層の厚さがとみに薄くなってきている。高質量分解能測定が必要な高分子素材の場合、TOF-SIMSの実用的な空間分解能は1～2 μm であるが、最新のコーティングの厚さに対しては、不十分な場合が多い。このような場合は斜め切削法が用いられる。たとえば試料表面に対して0.6度の角度で断面を作成すれば、断面方向に約100倍の拡大が可能となる。最近では精密斜め切削法(GSP)が開発され専用の装置も市販されていて、これを用いると1000倍程度の断面拡大が可能となる。

(C_{60} イオン銃によるスパッタ)

無機物質に対するTOF-SIMSの深さ方向の分解能は1～2 nmであるので、有機物質における問題点であるスパッタイオンビームによる下層へのダメージが改善できれば、直接深さプロファイリングが可能となり、大幅な分解能向上が期待できる。これに対して期待されているのが C_{60} イオン銃によるスパッタである。特定の種類の有機物質に対しては、下層へのダメージがなく良好な深さプロファイルが得られたとの報告が出てきているが、まだすべての有機物質に対して有効でなく今後の研究開発が待たれる段階である。

Q2 TOF-SIMSで定量分析はできないのでしょうか？

A2 TOF-SIMSに限らずSIMSでは、未知試料の定量分析は困難である。理由としては二次イオンの発生率が、まず元素ごとにスパッタ収率が1桁程度異なり、さらにスパッタされた元素がイオン化する割合は、元素ごとのイオン化ポテンシャルや電子親和力だけでなく、試料のマトリクス、試料周辺の雰囲気、一次イオン種等により数桁異なる¹⁾。したがってX線分析法などと同様な理論的なマトリクス補正を用いた定量補正は事実上不可能である。しかしこのことにより定量分析が全くできないというわけでない。主成分以外の微量成分の測定の場合は試料マトリクスが同じ標準試料があれば定量分析も可能である。大まかな話をすれば、1) 主成分の絶対濃度測定は困難、2) 主成分以外の微量成分は被検試料とマトリクスの同じ標準試料があれば比較定量は可能、3) その場合でも相対精度は数パーセント以下を得るのは困難、と考えればよい。製品の不良解析において、良品と不良品の間で問題とする成分の高低の判定がTOF-SIMSの一般的な使われ方である。この場合におい

図-9 バンチングの原理

ても、最初に述べたさまざまな感度因子の影響を最小にするため、測定条件（一次イオン加速電圧、測定雰囲気、帯電補正、走査モード等、とくに一次イオンビーム電流値）を同一にすることが重要である。

Q3 バンチングとは何？

A3 バンチング(Bunching)はTOF-SIMSに独特の機構であり、実際にTOF-SIMSの測定に携わっていない人には馴染みが薄い言葉である。具体的には一次イオンのパルス幅を電気的に圧縮し、パルス電流値を落とすことなく非常に短いパルスを得るための手法を言う。一次イオンパルス幅は装置の質量分解能を決める基本因子であり、高質量分解能測定にはかかせない機能である。図-9にその原理を示す。Buncherは一对の電極で、この電極には一次イオンパルスが通過するとき図に示されるようなパルス電圧が印加される。電圧は先頭のイオンが電極B1に到達する直前に印加される。このとき一次イオンの列は電極B1とB2の間に挟まれているので、後方のイオンほど電極間に印加された電圧によって長く加速されることになる。これによりTargetまでの飛程の間に、後方イオンは先頭イオンに追いつくことになる。この手法により20 nsec程度の幅のパルスを幅1 nsec以下のパルスに圧縮することができる。ここで注意しなければならないのは、バンチングをかけられたパルスに含まれるイオンのエネルギーは同一でなくなる点で、これが一次イオンビームをフォーカスするレンズ系での色収差の原因となり、ビームスポット径の増加、すなわち空間分解能の低下が避けられないことである。

文 献

- 1) 日本表面科学会編：“二次イオン質量分析法”，丸善。
- 2) 工藤正博，永山 進：Zairyo-to-Kankyo, **42**, 312-321 (1993)。