HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	二次イオン質量分析法(SIMS)によるチタン中微量酸素の局所定量分析
Author(s)	竹下, 博之; 冨井, 洋一; 鈴木, 亮輔 他
Citation	日本金属学会誌, 59(9), 973-977 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.59.9_973
Issue Date	1995-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74870
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 59(9) 973.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第59巻 第9号(1995)973-977

二次イオン質量分析法(SIMS)による チタン中微量酸素の局所定量分析

竹下博之*† 冨井洋一**
鈴木亮輔* 小野勝敏*

*京都大学工学部エネルギー応用工学教室

**京都大学工学部材料工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 9 (1995), pp. 973-977

Local Quantitative SIMS Analysis of Small Amount of Oxygen in Titanium

Hiroyuki T. Takeshita*, Yoichi Tomii**,
Ryosuke O. Suzuki* and Katsutoshi Ono*

*Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto
**Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto

Local quantitaive analysis of small amounts of oxygen in titanium was studied using the secondary ion mass spectrometry (SIMS). Cs^+ ion was used for the primary ion beam, and $^{16}O^-$, $^{64}TiO^-$ and $^{96}Ti_2^-$ for the secondary ones. The intensity profiles of the secondary ions against energy at sputtering (energy profile) showed a good similarity between the cluster ions, i. e., TiO^- and Ti_2^-. The precision of oxygen analysis was improved due to the similar energy profiles of the two analytical ions. Using the high energy resolution of mass spectrometer and the stable extraction voltage of secondary ions, the effect by mismatching in the energy profiles was reduced. The relative standard deviation of the ion intensity ratio $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}TiO_2^-]$ was suppressed less than 10% over the oxygen concentration of 23 to 1540 mass ppm.

(Received April 4, 1995)

Keywords: *secondary ion mass spectroscopy, oxygen analysis, titanium, energy profile, cluster ion, quantitative analysis, precision*

I. 緒　　言

チタンは，近年半導体のバリアメタル材への需要などから高純度化が進められ，その主要な不純物である酸素については，100 ppm 以下まで到達するに至っており[(1)(2)]，チタン中微量酸素の局所定量分析の必要性が高まっている．またジェットエンジン材料としてのチタン合金においては，材料破壊の原因となる酸素の偏析および微視的な酸化物系介在物を追究するための手段としても局所分析法としての二次イオン質量分析法(SIMS; Secondary Ion Mass Spectrometry)による高い精度の定量化は重要な課題である．

SIMS は，酸素等の軽元素の検出感度が高く，またスパッタリングを利用した三次元的な深さ方向分析が可能であることなどの特徴を有している．前報[(3)]においてはチタン中の微量酸素の定量法としての応用に対する基礎的な研究を行い，主に残留ガスの吸着による影響を検討したが，測定のばらつきの発生原因が不明であり，検量線法の定量分析への適用に課題を残していた．本研究ではこれをさらに発展させるために，スパッタリングにより生成する二次イオンのエネルギー分布と分析イオン種の選択の関連を詳細に調べ，その結果に基づいて分析精度の向上を計り，チタン中の微量酸素局所定量分析法を確立しようとするものである．

SIMS 定量分析では通常二種の二次イオンの相対値をもって計測値とする．一次イオンによるスパッタで放出された二次イオンを電場により引出し計測するとき，二種のイオンが分析条件のわずかな変動に対しても安定な値を示すことが，SIMS 分析の定量精度向上に必須である．イオンスパッタリングによって発生する二次イオンはエネルギーに対して強度分布を持つことが知られ，このエネルギー分布は二次イオン種によって異なる[(4)-(8)]．このような相違は定量精度を大きく左右する要因のひとつになりうる．そこで本研究では，O^-, TiO^-, Ti_2^- イオンのエネルギー分布を調査したうえで，これらと分析誤差の関係について検討した．

II. 実 験 方 法

試料は23, 200±40, 440±30, 770±40, 1540±30 mass ppm の5種類の酸素濃度の純チタンを用意した．試料表面処理は，ダイヤモンドバフで鏡面研磨した後，弗酸：硝酸：水＝1：2：

† 京都大学大学院生，現在：大阪工業技術研究所

33の溶液で表面加工層を除去した．

本研究で用いたSIMS装置(日立製作所製IMA-3型)は，二重集束型の質量分析計を装備しており，エネルギー分離により特定のエネルギーを持つ二次イオンを選択的に検出することが可能である．本装置の質量分析部の概略図を**Fig. 1**に示す．一次イオン照射により試料から発生した二次イオンは，まず二次イオン光学系の引出電極で加速される．電場セクタで二次イオンはエネルギー分散され，後段にスリット(βスリット)を挿入すると特定エネルギーの二次イオンのみが磁場セクタへ通過できる．なおβスリット挿入時のエネルギー分解能は6.93×10^{-19} J(4.28 eV)，挿入しないときは3.2×10^{-18} J(20 eV)程度である．磁場セクタで二次イオンは質量分散し，後段コレクタスリットで特定の質量(m)・イオン価数(z)比(m/z)の二次イオンが通過し検出器に入る．

本装置では，スパッタの際にイオンが持つエネルギーEに引出電極により加速されたエネルギーE_0を加えたものが，検出器に入る二次イオンのエネルギー$E_{obs.}$になる．すなわち，

$$E_{obs.}=E+E_0 \qquad (1)$$

となる．本研究では二次イオンのエネルギー分布を精度よく測定するため，レンズおよび偏向電極には電圧を印加せず，引出電極にのみ一定の電圧(E_0一定)を印加した．このためには質量分析計の機械軸を厳密に調整する必要があった．電場セクタの電圧を制御してβスリットを通過する二次イオンの運動エネルギー$E_{obs.}$を定め，通過する二次イオン量を計測した．

SIMS分析の測定条件を**Table 1**に示す．前報[3]と同様，一次イオンとしてCs^+イオンを用い，二次イオンは$^{16}O^-$，$^{64}TiO^-$および$^{96}Ti_2^-$イオンを計測した．Ti^-イオンは水素付加イオンTiH^-の著しい影響を受けるために不適当である[3]．分析モードは表面汚染の影響を受けないよう深さ方向分析を選択した．これは細束一次イオンビームを走査して試料を深さ方向に均一に掘り下げることにより，深さ方向の情報を得る方法である．測定は一次イオン電流や試料室真空度が変化しないよう留意した．前報[3]との主な相違点は，今回エネルギー分解能に優れたβスリットを挿入し，特定のエネルギーを持つ二次イオンを選択的に検出した点である．本法での分析領域は0.19 mm×0.27 mmの長方形の領域に相当する．

Ⅲ. 結果および考察

1. 負二次イオンのエネルギー分布とその相似性

引出電圧E_0=2.15 kVの条件で静電セクタの印加電圧を変化させ，$^{16}O^-$，$^{64}TiO^-$および$^{96}Ti_2^-$イオンの強度，$I[^{16}O^-]$，$I[^{64}TiO^-]$および$I[^{96}Ti_2^-]$を測定した．その結果を**Fig. 2**に示す．なお，式(1)に示したように，横軸の$E_{obs.}$はスパッタ時のエネルギーEに対応するので，Eを図中に付記した．測定はβスリットを挿入して分解能を高くして行ったが，βスリットの有無による装置のエネルギー分解能の幅も付記した．$E_{obs.}$の増加とともにいずれのイオン種も二次イオン強度が減少したが，その減少の度合いはイオン種によって異なった．$E_{obs.}$が4.81×10^{-16} J(3 keV)と4.90×10^{-16} J(3.06 keV)のときのイオン強度を比較すると，原子イオン$^{16}O^-$のイオン強度$I[^{16}O^-]$の減少は約70分の1であったが，クラスターイオン

Table 1　SIMS operating conditions in this study.

Primary ions	Cs^+
Accelerating voltage	15 kV
Primary ion current	100±3 nA
Primary ion beam diameter	130 mm
Scanned area	0.556 mm^2
Analyzed area*	0.0501 mm^2
Resolution of β-slit	±4.28 eV
Pressure in sample chamber	$\leq2\times10^{-7}$ Pa
Pressure in primary ion source	6×10^{-5} Pa

*: 9% area of the centered position in the scanned area.

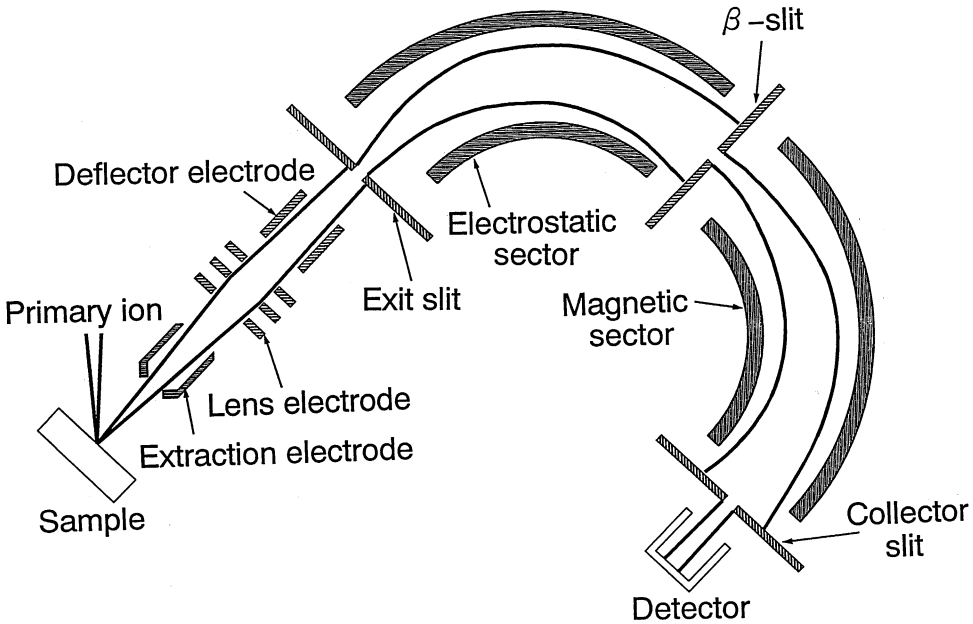

Fig. 1　Schematic diagram of ion path in the double focus mass spectrometer. β-slit at the front of magnetic sector for energy separation is removable.

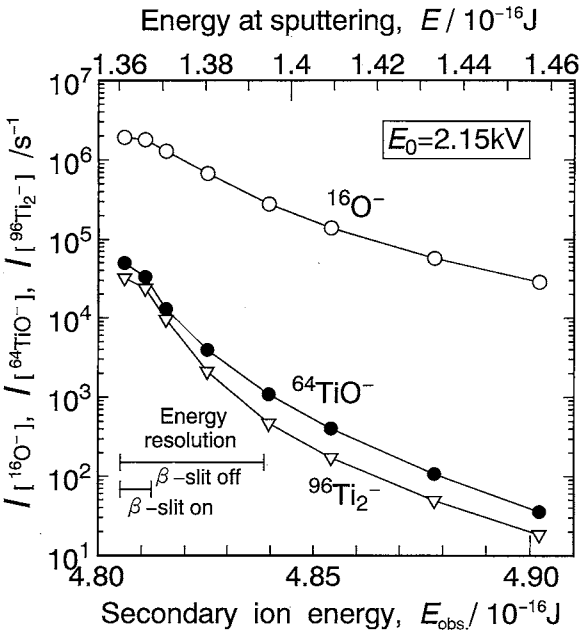

Fig. 2 Energy distributions of ion intensity, $I[^{16}O^-]/I[^{64}TiO^-]$ and $I[^{96}Ti_2^-]$, where intensities were measured by inserting β-slit, and the extraction voltage, E_0, was fixed at 2.15 kV. For reference, the magnitude of energy resolution by β-slit and energy E at sputtering are shown.

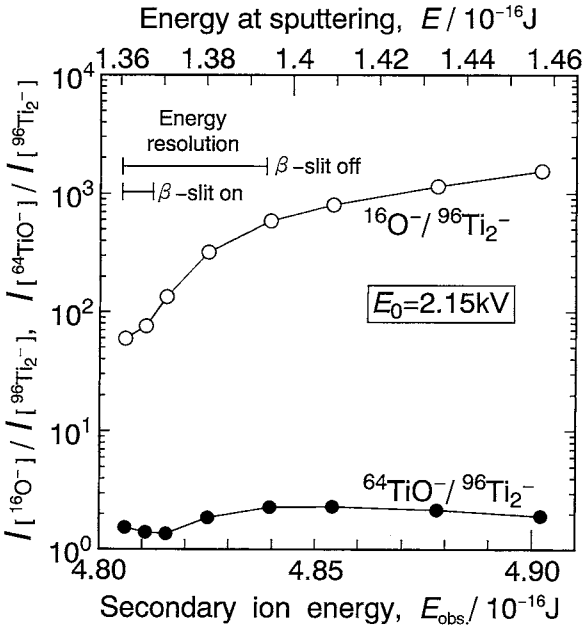

Fig. 3 Dependence on secondary ion energy of ion intensity ratio normalized by intensity of $^{96}Ti_2^-$. Extraction voltage, E_0, was fixed at 2.15 kV. For reference, the magnitude of energy resolution by β-slit and energy E at sputtering are shown.

$^{64}TiO^-$ の $I[^{64}TiO^-]$ と $^{96}Ti_2^-$ の $I[^{96}Ti_2^-]$ は3桁以上低下した．

正二次イオンのエネルギー分布については多くの報告[(4)-(8)]があるが，負二次イオンについて比較的少ない[(4)]．染野ら[(4)]は，チタン合金中の重水素分析に関して，正負の二次イオンのエネルギー分布を比較し，クラスターイオンより原子イオンの方が高エネルギーでも高いイオン強度を保つことを報告している．Fig. 2 の結果はこの報告と一致した．また正二次イオン[(8)]でも同様の現象が報告されていることから，二次イオンの極性に関係なく原子イオンの方がクラスターイオンよりブロードで高エネルギーでも高い強度を有するエネルギー分布を持っていると考えられる．

SIMS による定量では，装置定数の変動による影響を相殺するため，他のイオン(主としてマトリックスイオン)の強度で規格化したイオン強度比を用いる[(9)(10)]．したがって，イオン強度比を SIMS 分析の計測値とすることが一般的である．そこで Fig. 2 における $I[^{16}O^-]$ および $I[^{64}TiO^-]$ をマトリックスの $I[^{96}Ti_2^-]$ で規格化した．これらのイオン強度比 $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ および $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ のエネルギー分布を **Fig. 3** に示す．$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ は測定したエネルギー範囲で数十倍増加した．これは，原子イオン $^{16}O^-$ とクラスターイオン $^{96}Ti_2^-$ のエネルギー分布の形状が異なるためである．一方，$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ はほぼ一定で，その変化は2倍に満たなかった．これは，クラスターイオン $^{64}TiO^-$ と $^{96}Ti_2^-$ のエネルギー分布の形状がよく似ているためである．すなわち，$^{64}TiO^-$ と $^{96}Ti_2^-$ のエネルギー分布はよい相似性を示すが，$^{16}O^-$ と $^{96}Ti_2^-$ のエネルギー分布の相似性はよくないことがわかった．

2. 測定精度の向上

エネルギー分布の形状が相似でない場合，測定する二次イオンエネルギーによりイオン強度比が大きく変化し，定量分析に適用する場合，分析誤差が増加する恐れがある．酸素濃度 440 ppm の試料を用いて分析イオン種による誤差要因について調査した．

通常の SIMS 測定では引出電圧 E_0 をある最適値に設定し，さらに $E_{obs.}$ をある値に固定して分析イオンを計測する．普通著者らは分析箇所ごとに E_0 を 2.1～2.3 kV の範囲の最適値に設定している．この手順に従い，$E_{obs.}=4.81\times10^{-16}$ J (3 keV) に固定してイオン強度比を計測した際の測定の平均値と測定誤差を **Table 2** に示した．測定誤差は相対標準偏差(RSD)で示した．Table 2 によると，分析イオン種の選択により分析誤差の大きさが異なった．すなわち，イオン強度比 $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ は RSD 値が大きく，$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ は非常に小さくなった．これは前報[(3)]と合致する．また，$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の平均値および誤差は，β スリットを挿入して 4.81×10^{-16} J (3 keV) 付近のイオンのみを測定した場合，ともに減少した．$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の場合は，β スリットの有無に対してほとんど変化はなかった．

Fig. 2 に示したようなエネルギー分布である場合，イオン強度比に影響が認められた．Table 2 中の No. 1 について測定時の二次イオン引出電圧 E_0 依存性を **Fig. 4** に示す．本図は $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ と $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の引出電圧 E_0 に対する相対変化を比較できるようイオン強度比の対数で示した．いずれも $E_{obs.}=4.81\times10^{-16}$ J (3 keV) に固定して測定したので，式(1)より引出電圧 E_0 とスパッタ時のエネルギー E とは，そ

Table 2 Results of SIMS measurements of Ti-440 ppmO specimens.

Exp. No.		$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$		$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$	
		β-slit		β-slit	
		On	Off	On	Off
No.1	Average	66.7	75.4	1.75	1.78
	RSD*	15%	22%	3.6%	4.4%
No.2	Average	58.2	67.8	1.62	1.65
	RSD*	16%	21%	4.7%	5.1%

*: RSD=relative standard deviation.

の大小関係が逆になっている．

Fig. 4 より，イオン種による引出電圧依存性の三つの特徴が明瞭に認められた．

① $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$は引出電圧の増加に伴い減少した．$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$はほぼ一定で引出電圧に依存しなかった．これが$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$の RSD 値が小さい原因である．

② 低引出電圧側で，βスリットでのエネルギー分離により$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$は減少した．$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$はβスリット挿入に関係なくほぼ一定であった．これが$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$の平均値がβスリットの挿入により減少した理由である．

③ $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$はβスリットの挿入により$E_0$依存性が小さくなった．したがって$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ではβスリットを挿入したとき RSD 値が小さくなる．

上述の結果は Fig. 3 に示した二次イオンのエネルギー分布相似性により以下のように説明できる．

①の結果は，Eが大きいほどイオン強度比$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$が増大する傾向であり，Fig. 3 に示したイオン強度比$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$の$E$依存性を反映している．また，$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$は$E$に依存しない点も Fig. 3 の結果と一致する．

②および③の現象は次のように解釈できる．Fig. 3 に示すように，βスリット挿入時は4.81×10^{-16} J(3 keV)付近のイオンのみが測定される．スリットを挿入しない場合，エネルギー分解能が悪いから，4.81×10^{-16} J(3 keV)付近だけでなく，より広いエネルギー範囲の二次イオンを測定する．例えば$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$の場合，Fig. 3 に示したように高エネルギー側ほどイオン強度比の値は大きいので，βスリットを挿入しないと測定されるイオン強度比の値は大きくなり，かつE_0依存性も顕著となる．一方，$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$の場合は，Fig. 3 よりイオン強度比の値がエネルギーに依存しないから，エネルギー分離の有無で値は変化しない．

以上の結果をもとに，23～1540 ppm の 5 種類の試料を用い，二次イオンの強度比と酸素濃度との関係を調査した．測定においては，βスリットを挿入してエネルギー分解能を高め，また，合計35箇所での測定に対し実験方法で述べたように精密に軸調整することにより引出電圧を 2.22 kV±0.06 kV の範囲で一定に保ち，測定毎の二次イオンエネルギーEがばらつかないように留意した．その結果を **Fig. 5** に示す．試料室残留ガスの影響[3][11]により正の切片を持っているが，イオン強度比と酸素濃度の間には良好な直線関係が成立した．なお，引出電圧の変動を小さく抑えたため，Fig. 5 中の 440 ppm の試料における$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$の値の RSD 値は12%となり，Table 2 の結果よりもさらに改善された．残留ガスの影響を受けやすいO^-による分析では RSD 値は大きくなる[3]が，エネ

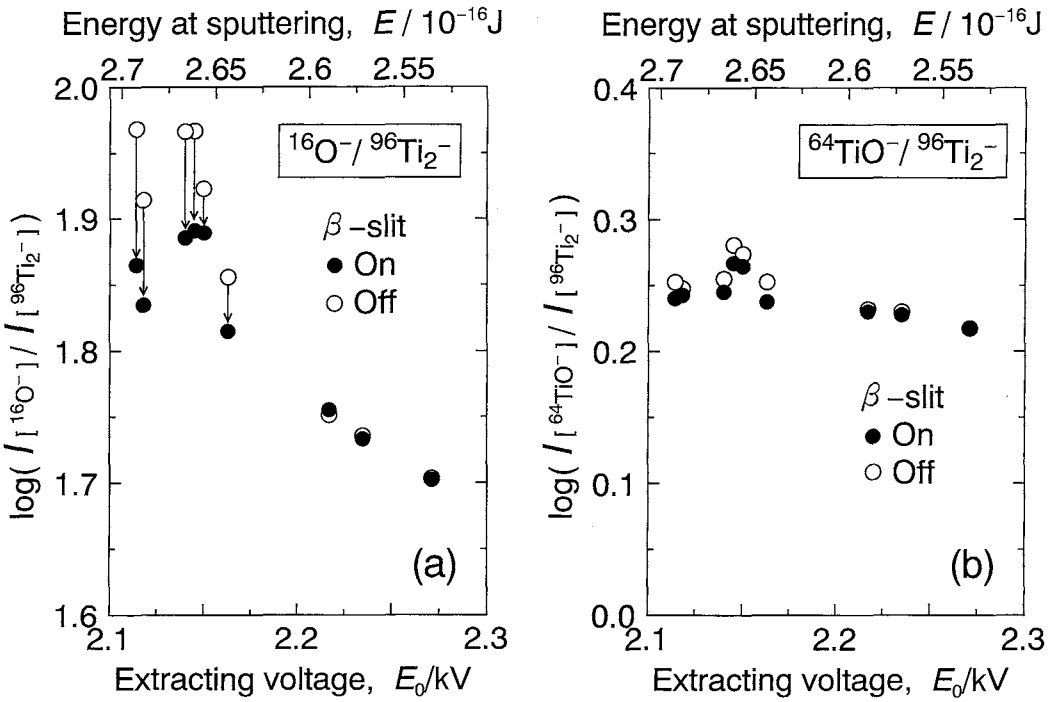

Fig. 4 Relationships between ion intensity ratios and extracting voltage, E_0; (a): $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ and (b): $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$. Open and solid circles show ion intensity ratios with β-slit and without it, respectively. $E_{obs.}$ was fixed at 4.81×10^{-16} J (3 keV).

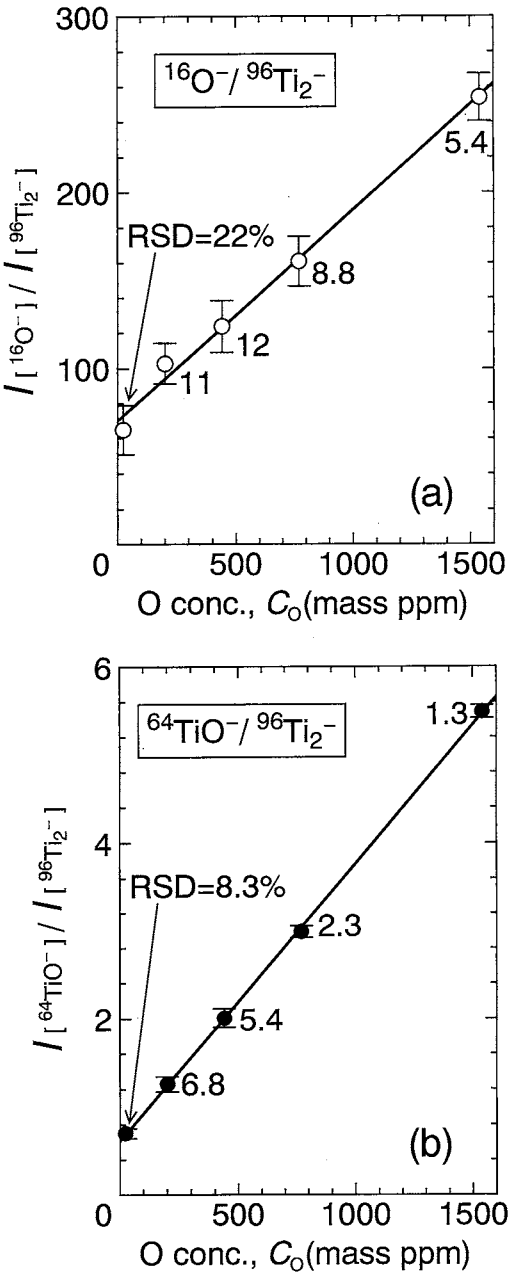

Fig. 5　Relationships between ion intensity ratios and oxygen concentration in titanium; (a): $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ and (b): $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$. Error bar and RSD show the standard deviation and the relative standard deviation of 7 measured values, respectively.

ルギー分布を考慮し分解能を向上させると，ばらつきの少ない定量分析が O^- を用いても可能となった．

一方，$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の RSD 値は引出電圧に依存しないので，RSD 値はほとんど変化しなかった．$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の RSD 値はいずれの酸素濃度でも $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の RSD 値より小さく，すべて10%以下に収まり SIMS による一般金属元素分析レベルに到達した．エネルギー分解能および引出電圧の変動を考慮しなかった前報[3]に比べ，本報では $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の RSD 値はわずかではあるが向上した．Ti 中の高精度酸素分析には残留ガスの影響を考慮するとともに，二次イオンのエネルギー分布を考慮しなければならない．

以上のように，酸素を含有するイオン，およびチタンのみを含有する規格化のためのマトリックスイオンの両者のエネルギー分布が良好な相似性を示すようにイオン種を選択することにより，ばらつきの少ない測定精度の高い定量化が可能となった．これはチタン中の酸素分析に限らず，他の材料の定量分析にも適用できる指針であると考えられる．

Ⅳ．結　　言

チタン中の酸素の高精度の局所濃度分析法として SIMS を適用するため，二次イオンエネルギー分布と分析イオン種の選択を検討し，分析のために測定された負二次イオン $^{16}O^-$，$^{64}TiO^-$ および $^{96}Ti_2^-$ イオンのうち，クラスターイオンである TiO^- および Ti_2^- ではエネルギー分布に非常に良好な相似性が存在することを見いだした．O^- のエネルギー分布は高エネルギー側の強度の減衰が他に比べ小さいことが相違点であった．チタン中の酸素分析精度の向上には，酸素を含有する分析対象イオンと規格化イオンのエネルギー分布の相似性を考慮し，両者が相似していることが必要である．以上より $I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ に比べ $I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ を選択することが望ましい原因が明らかとなった．

$I[^{16}O^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ の場合に分析精度を向上させるには β スリット挿入による高エネルギー分解能と安定した引出電圧が有効であった．酸素濃度範囲 23～1540 ppm の試料について 0.19 mm×0.27 mm の領域に対する分析に高分解能かつ安定引出電圧の手法を適用したところ，$I[^{64}TiO^-]/I[^{96}Ti_2^-]$ による分析誤差は RSD 値で10%以内という良好な定量結果を得た．

最後に，本研究を遂行するにあたり，23 ppm の極低酸素濃度試料を提供下さいましたマサチューセッツ工科大学の岡部徹氏に深く感謝いたします．

文　　献

(1) 岡部　徹，鈴木亮輔，大石敏雄，小野勝敏：鉄と鋼，**77**(1991), 93.
(2) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi and K. Ono: Met. Trans. B, **24B**(1993), 449.
(3) 竹下博之，冨井洋一，大石敏雄，小野勝敏：日本金属学会誌，**57**(1993), 1421.
(4) 染野　檀，斉藤　宏，小林睦弘：質量分析，**24**(1976), 173.
(5) N. Yamaguchi, K. Suzuki, K. Sato and H. Tamura: Anal. Chem., **51**(1979), 695.
(6) D. Brochard and G. Slodzian: J. Phys., **32**(1971), 185.
(7) G. Blaise and G. Slodzian: J. Phys., **35**(1974), 237.
(8) H. Kerkow and M. Trapp: Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., **13**(1974), 113.
(9) 野田　保，田村一二三：ぶんせき，**169**(1989), 48.
(10) 竹下博之，鈴木亮輔，小野勝敏：まてりあ，**33**(1994), 356.
(11) H. Takeshita, Y. Tomii, K. Ono and H. Tamura: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX*, (Proceedings of the 9th Intern. Conf. on Secondary ion Mass Spectrometry), Ed. by A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner, John Wiley & Sons, Baffins Lane, Chichester, (1993), 166.