



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	SIMSによる金属中の軽元素分析
Author(s)	竹下, 博之; 鈴木, 亮輔; 小野, 勝敏
Citation	まてりあ, 33(4), 356-361 https://doi.org/10.2320/materia.33.356
Issue Date	1994-04-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74873
Type	journal article
File Information	materia 3.pdf



SIMS による金属中の軽元素分析

竹下博之* 鈴木亮輔** 小野勝敏***

1. 緒 言

SIMS は 3.2×10^{-15} J (約 20 keV) までのエネルギーを持ったイオン(一次イオン)を固体表面に照射し、スパッタリングによって固体表面から放出されるイオン(二次イオン)を質量分析計で検出する。その機能は、電子ビームを照射して試料からの X 線を検出する X 線マイクロアナライザーと似ている。しかし、SIMS は、電子ビームのかわりにイオンビームを、X 線検出器のかわりに質量分析計を用いているため、以下のような特徴がある。

- (1) 水素からウランまでの全元素を分析できる。特に、SIMS は水素分析が可能な唯一の局所分析技法である。
- (2) 局所分析技法としては最も高感度であり、装置の検出感度からするとほとんどすべての元素を ppm~ppb のオーダーまで分析できる。
- (3) 表面の元素分布の分析が可能であるばかりでなく、スパッタリングを利用して表面からの深さ方向の分析ができる。さらに、両者を組合せて 3 次元的な元素分布を調べることが可能である。
- (4) 同位体の濃度分析や分布の測定が可能である。

上述の特徴により、SIMS は他の分析技法では検出困難な各種材料中の微量不純物の局所分析あるいは特定元素の深さ方向の濃度分布の測定に応用されている。本稿では、SIMS による金属中の微量不純物分析の現状と分析限界について述べる。

2. SIMS の原理および装置

高エネルギーのイオンビームを固体表面に照射すると、種々の中性粒子や荷電粒子が放出される。スパッタリングにより試料表面から放出された試料原子の大半は中性粒子であるが、一部はイオン化しており、SIMS ではこの正または負のイオンを質量分析計により質量・電荷比 (M/z) で分離し検出する。したがって、SIMS においては、スパッタリングおよび二次イオン生成過程が重要となる。

スパッタリングについては、一次イオンエネルギーや元素によりスパッタ収率(一次イオン数に対してスパッタされた粒子数)が異なる。 10^{-16} J オーダー(数 keV)以上のエネルギーの一次イオンを照射した場合には、一次イオンと試料原子の衝突、およびその結果生じた反跳原子と他の試料原子との衝突が連続的に起こり、いわゆる衝突カスケードを形成する。この中から一部の原子が試料外へ放出される。これがスパッタリングである。このような高エネルギーかつ高い一次イオン電流密度で分析を行うものを dynamic SIMS と呼ぶ。一方、 1.6×10^{-16} J (1 keV) 以下の一次イオンエネルギーでは試料の最表層だけがスパッタされ、このようなエネルギーで分析を行うものを、static SIMS と呼ぶ。

二次イオンの生成機構は複雑で、この点を解明するため様々なモデル⁽¹⁾⁻⁽³⁾が提唱されたが、いまだ十分に解明されたとはいえない。例えば一次イオン種⁽⁴⁾、一次イオンエネルギー⁽⁵⁾、化学結合状態⁽⁶⁾、組成⁽⁷⁾、結晶方位⁽⁸⁾など様々な因

* 京都大学大学院生

** 京都大学助教授；工学部冶金学教室

*** 京都大学教授；工学部冶金学教室 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)

SIMS Analysis of Light Elements in the Metals; Hiroyuki T. Takeshita*, Ryosuke O. Suzuki**, Katsutoshi Ono*** (*Graduate Student, Kyoto University, Kyoto. **,***Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: secondary ion mass spectrometry, quantitative analysis, detection limit, trace element, titanium, copper, oxygen, sulfur, mass spectrum

1993年12月24日受理

子により二次イオンの発生率は大きく変化する。このため、SIMS による定量分析は必ずしも容易でない。

一方、SIMS は二次イオンによる像(イオン像)によって二次元の元素分布の観察が可能である。イオン像の形成には異なる2種類の方式がある⁽⁹⁾。一つは光学顕微鏡像と同様にレンズで結像させる投射型であり、もう一つは走査電子顕微鏡像と同様に細束一次イオンビームを走査してイオン像を得る走査型である。走査型の方が分解能は優れているが、投射型は一次イオンビームを細束化する必要がなく、大電流で分析できるため検出感度に優れている。

図1に走査型 SIMS の一例を示す。装置は大きく分けて、一次イオン照射系、試料室および質量分析計からなる。一次イオン源としては、 $(O_2)^+$ 、 Ar^+ などのガス元素をイオン化するデュオプラズマトロン、 Cs^+ のような固体元素をイオン化する表面電離型、 Ga^+ のような液体金属イオン源が目的や用途に応じて使い分けられる。大まかには、 $(O_2)^+$ は金属、半導体元素の高感度分析に、 Ar^+ は酸化状態などの状態分析に、 Cs^+ は非金属元素の高感度分析に、 Ga^+ はイオン像観察に適している。一次イオンは電場により加速されるが、途中で中性粒子を取り除くためわずかに偏向される。二段の静電レンズと対物絞りの組合せにより適切な電流と一次イオンビーム径に調節された一次イオンが試料表面に照射あるいは走査される。試料室は試料表面を清浄に保つためイオンポンプやクライオポンプのような超高真空ポンプで排気され、その真空度は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa オーダーに到達させることが必要である。試料から発生した二次イオンは試料室より引き出されて質量分析計に導入され、質量・電荷比で分離され検出される。質量分析計には、図に示すように二次イオンの高分解能エネルギー分離が可能な二重集束型が用いられることが多いが、そのほか質量分離の応答のよい四重極型、

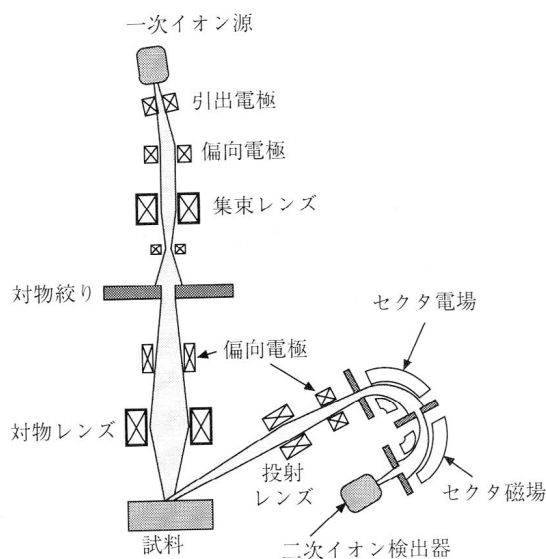


図1 走査型 SIMS の概略図。

分析可能な質量範囲の広い飛行時間型も用いられる。

3. 微量元素の定量分析への応用

上述のように一次イオンの選択や試料の状態により二次イオン発生率が異なるため、SIMS による定量分析は、一般に濃度既知の標準試料を用いた検量線法が用いられる。二次イオン生成機構のモデルに基づいた定量法⁽¹⁾も提案されているが、その精度が元素によっては必ずしも良好とはいえないことから、標準試料の作製が困難な場合やオーダー分析など、その適用範囲は限られる。極微量の元素を検量線法により定量する場合、分析限界を左右する因子として次の5点がある。

- (1) 二次イオン検出感度
- (2) 目的以外の二次イオンの混入
- (3) 試料以外を発生源とする目的元素の二次イオンの混入
- (4) 母相による二次イオン収率の変化
- (5) 校正用標準試料の信頼性

以下にこれらの問題点と現在実施されている対策を述べる。

(1) 二次イオン検出感度

SIMS における分析元素の感度は、一次イオンの選択、一次イオン照射条件、二次イオン種などによって決まる。一次イオン種に関しては、 $(O_2)^+$ や O^- を用いると多くの金属元素の感度を上げることができ、 Cs^+ を用いると主に非金属元素の感度が上がる⁽⁴⁾。したがって両者を相補的に用いることにより、不活性ガス元素や窒素以外の元素はこれらのイオン源のどちらかを用いれば高感度分析が可能になる。また、一次イオンの加速電圧やイオンビーム密度などの照射条件は主にスパッタ速度やスパッタ量に影響し、結果として感度に影響する。一次イオンにより発生する二次イオンは正負共に原子イオン、分子イオンまたはクラスターイオン、多価イオンがある。多くの場合、原子イオンの強度が最強で、感度の点では正または負の原子イオンを分析に用いるのが有利であるが、元素によっては試料の母相の元素あるいは一次イオンとのクラスターイオンを分析イオンとして選択する方が有利な場合もある⁽¹⁰⁾。

(2) 目的以外の二次イオンの混入

SIMS は質量分析装置によって二次イオンを分離するので、質量・電荷比(M/z)の差が小さくなると分離が困難となり、近接した M/z の値をもつ二次イオンにより妨害される。このように分析したい特定の二次イオンに混入する二次イオンとは、他の不純物からの二次イオン、試料母相元素や一次イオンの原子あるいはクラスターイオンなどである⁽¹¹⁾。このような妨害を軽減する方法としては、質量分析計の M/z の分解能を高めて二次イオンを分離する方法⁽¹²⁾、二次イ

オンのエネルギー分布がイオンの種類によって異なることから、二次イオンエネルギー窓を設けて妨害を軽減する方法⁽¹³⁾がある。また、妨害を受けない同位体が存在する場合はそれを用いる方法もある。

(3) 装置あるいは雰囲気からの目的元素の二次イオンの混入

例えば酸素や水素分析の場合、高真空試料室といえども、主に試料室残留ガスを主因とする妨害を受ける⁽¹⁴⁾。他に前回分析した試料元素のイオンが装置内に残留して汚染源となり混入するいわゆるメモリー効果も知られている。

この対策としては、前者については装置の高真空化、深さ方向のスputタ速度を増加するなどの方法がとられ、後者に関しては、装置の洗浄や分析に影響しない他元素をプレスputタして試料室内壁をコーティングしてから分析する方法⁽¹⁵⁾などが提案されている。

(4) 母相による二次イオン収率の変化

試料母相の組成あるいは相によって二次イオン収率が変化する現象で、マトリクス効果と呼ばれている。例えばSlodzian⁽¹⁶⁾はCu⁺の二次イオン収率がアルミニウムの添加により非常に大きくなることを報告している。この場合、未知試料とマトリクス組成や相が同じ標準試料を用いる必要がある。

(5) 校正用標準試料の信頼性

SIMSは局所分析装置であり、かつマトリクス効果の影響を受けるから、他の分析法に比べ標準試料に対する要求はより厳しいものとなる。標準試料には濃度に関する信頼性と共に存在形態や濃度の均質性が要求される。残念ながら、市販されている標準試料の多くは局所的な均質性について満足できるものではなく、SIMSによる定量分析の精度を劣化させる一因となっている。ところで、半導体分野では、早くからイオン注入された試料の注入元素の深さ分布がSIMSで精度よく分析できることが報告され⁽¹⁷⁾、標準試料をイオン注入によって作製することが行われてきた。近年、金属材料においてもイオン注入した試料を標準試料として使用する方法⁽¹⁸⁾が用いられ、高価ではあるが、成果を挙げている。

以上に列記した(2)～(5)の因子がない場合のSIMSによる分析限界は、一次イオン照射条件や質量分析計の計測性能によって定まり、例えばFriedbacherら⁽¹⁹⁾はタンタル中のppbオーダーの微量不純物の分析が可能であると報告している。上記の(2)～(5)の因子の効果が大きい場合、これらの因子の妨害の程度が分析限界を決める。例えば、金属中の水素および酸素の場合、実験条件やマトリクス元素によって異なるが、1～数10 ppm程度との報告が多い⁽¹²⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾。

4. 実験例

ここでは、著者らの研究例を紹介して、SIMSによる軽元素の定量分析の現状について述べる。

(1) 銅中の微量酸素の分析

最近の製銅技術・手法の進展に伴い電子材料用の超高純度銅が製造されるようになり、銅中のガス元素の極微量かつ定量分析が重要になっている。図2にSIMSにより測定した $0.42 \times 0.59 \text{ mm}^2$ の試料表面より取り出した二次イオン強度比 $^{16}\text{O}^- / ^{63}\text{Cu}^-$ および $^{79}(\text{CuO})^- / ^{63}\text{Cu}^-$ と、約1 gの試料を不活性ガス融解赤外線吸収法で測定した銅中のバルク酸素濃度との関係を示す⁽¹²⁾。なお、縦軸にイオン強度比をとるのは、母相であるCuの $^{63}\text{Cu}^-$ 原子イオン強度を用いて規格化し、二次イオン利用効率などの装置定数による誤差を相殺するためである。SIMSで銅中の微量酸素を分析する場合、試料室残留ガスからの酸素イオンの混入により影響を受けるので試料室内を充分高真空に保つ必要がある。図2において、 $0.5 \sim 106$ 質量ppm(以下、質量を省略)の酸素濃度範囲における各直線の傾きはいずれも0.98と1に近く、本例の場合は試料室残留ガスの影響を無視でき、図2を検量線として用いることが可能である。SIMS分析値のばらつきは、図2に示した両者のイオン種とも、多数の試料について分析したところ、その相対標準偏差(relative standard deviation, 以下RSDと略記)は15～35%であり、比較的大きい。これは、固体銅中の酸素の溶解度が最大でも1339 Kで約80 ppmであるため、微細な酸化物が局所的に析出し、分析に供した同一試料中でも酸素が均質に分布していないためであろう。こ

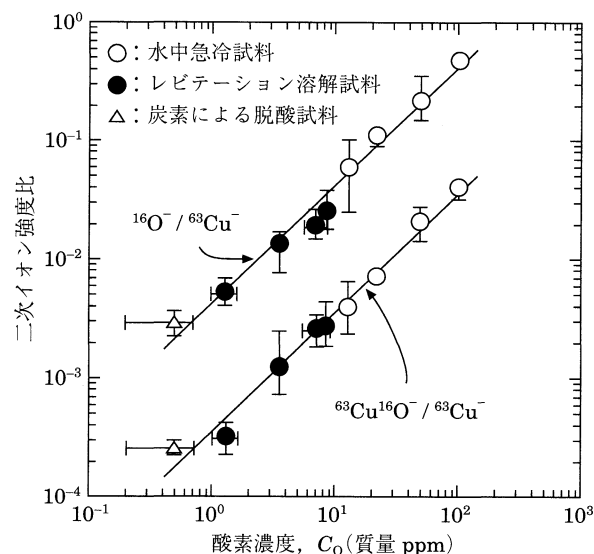


図2 銅中の微量酸素の化学分析とSIMSによる二次イオン強度。

これは、SIMS による定量分析の精度向上のために標準試料がいかに重要であるかを示している。ところで、図2に示した最低濃度である0.5 ppmの試料の分析結果に注目すると、横軸のバルク酸素濃度分析値のばらつきの方がSIMS分析値のばらつきより大きくなっている。これは、不活性ガス融解赤外線吸収法の検出感度が低く、分析下限に近いためである。一方、SIMS分析では、 $^{16}\text{O}^-$ で毎秒 10^4 カウント、 $^{79}(\text{CuO})^-$ で毎秒 10^3 カウント程度のイオン強度があり、かりに検出限界を10カウントとすると、それぞれ0.5 ppbおよび5 ppbまで検出可能である。この優れた感度と、0.5 ppmまで残留ガスの影響を受けないことから、SIMSは、通常の化学分析では定量が困難な0.5 ppmまでの銅中の微量酸素を十分定量できると考えられる。

(2) 銅中の微量イオウの分析⁽¹²⁾

イオウは質量数32, 33, 34, 36の安定同位体が存在するが、 ^{32}S の存在比は95.0%もあり、次の ^{34}S の存在比は4.22%にすぎない。しかしSIMSでは $^{32}(\text{O}_2)^-$ というSIMS特有の分子イオンが二次イオンとして発生し、同一 M/z 値である $^{32}\text{S}^-$ イオンの検出を妨害する。この場合、妨害 $^{32}(\text{O}_2)^-$ イオンの影響を、エネルギー分離あるいは高質量

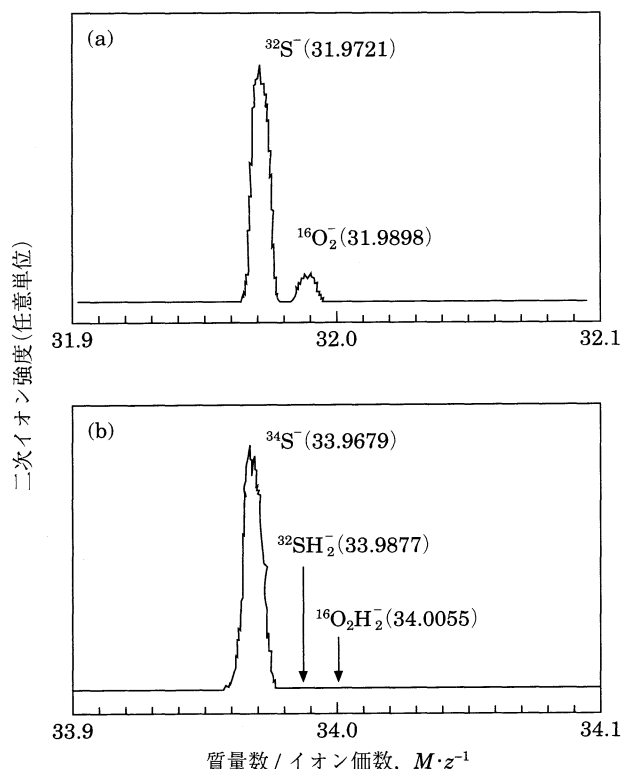


図3 高分解能分析による二次イオンの分離。
(a) 質量数/イオン価数=32付近での $^{32}\text{S}^-$ と $^{32}(\text{O}_2)^-$ の分離。
(b) 質量数/イオン価数=34付近での $^{34}\text{S}^-$ の検出。

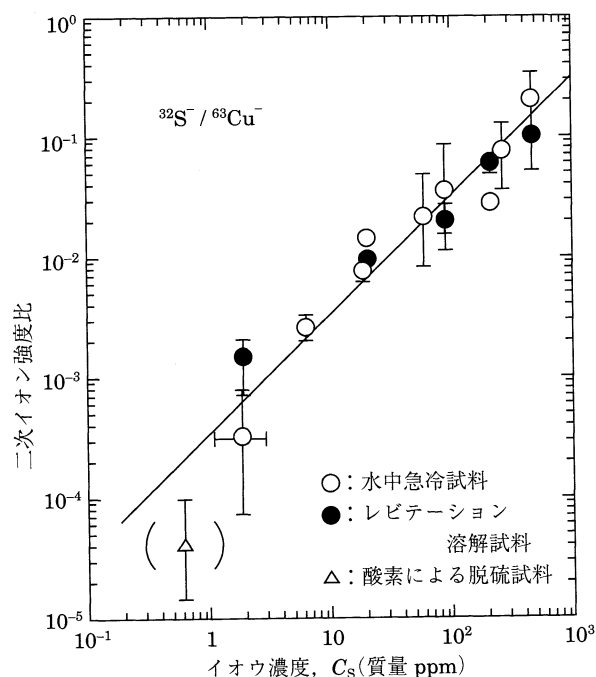


図4 銅中の微量イオウの化学分析と二次イオン強度。

分解能分析により軽減する方法と、同位体の $^{34}\text{S}^-$ イオンを分析に用いるという方法がある。図3に示すように $^{32}\text{S}^-$ と $^{32}(\text{O}_2)^-$ は比較的質量の差が大きく、質量分解能を高めた検出方法によりそれぞれを質量分離できることから定量分析を行った。その結果を図4に示す。図4において、検量線の傾きは1.00であり、妨害 $^{32}(\text{O}_2)^-$ イオンを完全に分離できている。一方、イオン強度比 $^{32}\text{S}^-/^{63}\text{Cu}^-$ と、燃焼赤外線吸収法(1.8~446 ppm含有試料)および燃焼抽出-イオンクロマトグラフィ(0.6 ppm含有試料)によるバルクイオウ濃度との相関に注目すると、イオウ濃度1.8~446 ppmにおける相関は良好であるが、0.6 ppmでは検量線から大きくはずれている。質量分解能を上げると質量分析計を通過して検出器に入る二次イオン量が減少し、検出感度が低下するため、イオウ分析の場合は通常の分解能に比べ1/10以下に低下した。例えば、0.6 ppmの試料における $^{32}\text{S}^-$ イオンの強度が毎秒約10カウントしか得られず、これがほぼ検出限界と考えられる。以上から、本手法における銅中のイオウの分析限界は1.8 ppmである。

(3) チタン中の微量酸素の分析⁽²¹⁾

図5に、イオン強度比 $^{16}\text{O}^-/^{96}(\text{Ti}_2)^-$ および $^{64}(\text{TiO})^-/^{96}(\text{Ti}_2)^-$ と不活性ガス融解赤外線吸収法により求めたバルク酸素濃度の関係を示す。RSD値はすべて20%以下となり、銅中の酸素分析の場合と比較してばらつきが小さい。これは、 α -チタン中の酸素の溶解度は400~2000 Kの範囲で10%以上もあるため、濃度および存在形態ともに均質な試

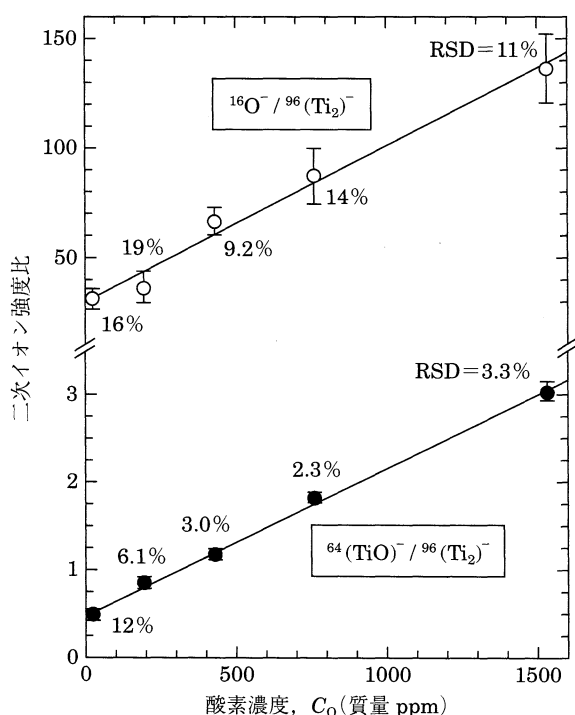


図5 チタン中の酸素濃度と二次イオン強度比,
 $^{16}\text{O}^- / ^{96}(\text{Ti}_2)^-$ および $^{64}(\text{TiO})^- / ^{96}(\text{Ti}_2)^-$ の
関係。

料が得られやすいためであろう。また、銅中の酸素分析では $^{16}\text{O}^-$ を検出しても $^{79}(\text{CuO})^-$ を検出しても RSD 値に相違はなかったが、図5に示したように、チタンの場合、酸素イオン種による精度の違いが認められる。 $^{16}\text{O}^-$ を用いると RSD 値はせいぜい10%程度であるのに対し、 $^{64}(\text{TiO})^-$ を用いると約3%まで小さくなり、イオン強度比と酸素濃度の相関も非常によいことがわかる。一方、図5では、検量線はともに大きな正の切片を持っている。これは、酸素イオン $^{16}\text{O}^-$ および $^{64}(\text{TiO})^-$ の測定中に試料室残留ガスが主として分析面に吸着して試料からの二次イオンに混入し、バックグラウンドとして観測されるためと考えられる。銅中の酸素分析では認められなかった残留ガスの影響がチタンで認められるのは、銅に比べてチタンのスパッタ収率が低いこと、およびチタンは酸素などのガス元素との親和力が強く化学吸着の影響を受けることなどのためである。チタンの場合の分析限界は、統計的に y 切片の 3σ と定義すると、 $^{16}\text{O}^- / ^{96}(\text{Ti}_2)^-$ では 480 ppm, $^{64}(\text{TiO})^- / ^{96}(\text{Ti}_2)^-$ では 140 ppm となる。

試料室残留ガスの影響を軽減する対策としては、一次イオン電流密度を高くしてスパッタ速度を高めて相対的に試料からの二次イオン量を増やす、あるいは装置をさらに高真空化することが考えられるが、いずれも完全には影響を排除することはできない。そこで著者らは、残留ガスの影響を排除する解析的補正プロセスを検討し、良好な結果を得たので、以下に紹介する。

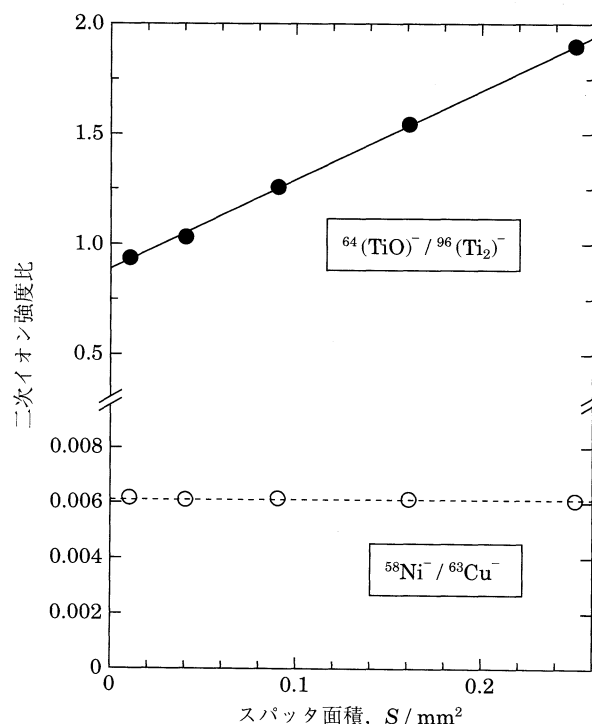


図6 二次イオン強度比のスパッタ面積による変化。

図6は、一定の一次イオン電流でスパッタ面積を変えて試料を分析したときの二次イオン強度比の変化を示したものである。440 ppm の Ni を含む銅試料を分析した場合、イオン強度比 $^{58}\text{Ni}^- / ^{63}\text{Cu}^-$ はスパッタ面積に関係なく一定値をとる。一方、440 ppm の酸素を含むチタン試料を分析した場合、イオン強度比 $^{64}(\text{TiO})^- / ^{96}(\text{Ti}_2)^-$ はスパッタ面積に対し、直線的に増加している。これは、分析面に吸着する酸素の量が、スパッタ面積に比例して増加しているためであり、Ni の場合はこのような試料室残留ガスの影響を受けないと考えられる。スパッタ面積が0になるときのイオン強度比は、原理的に試料表面に吸着する残留ガスの影響を受けず、チタン試料中の酸素のみの分析値となる。23~1540 ppm の5水準の酸素濃度の試料について、スパッタ面積を変えて測定を行い、図6における y 切片の値を求め、この値を酸素濃度に対してプロットすると図7のようになった。このようにして作成した検量線は原点を通ることから、試料室残留ガスの影響が効果的に補正されていると考えられる。また、各濃度における補正值のばらつきも十分小さく、検量線との相関も良好であった。 $^{64}(\text{TiO})^-$ イオンの検出下限は本実験条件において 0.1 ppm 以下であるため、分析に用いた 23 ppm よりさらに低い酸素濃度のチタンを十分分析できると考えられる。著者らはこの補正プロセスを CRA (Changing Rastered Area) 法と名付けている。CRA 法を他の金属あるいは不純物ガス元素の分析へ応用すれば吸着ガスの影響を除去できるため、さらに定量下限を引き下げることができると期待している。

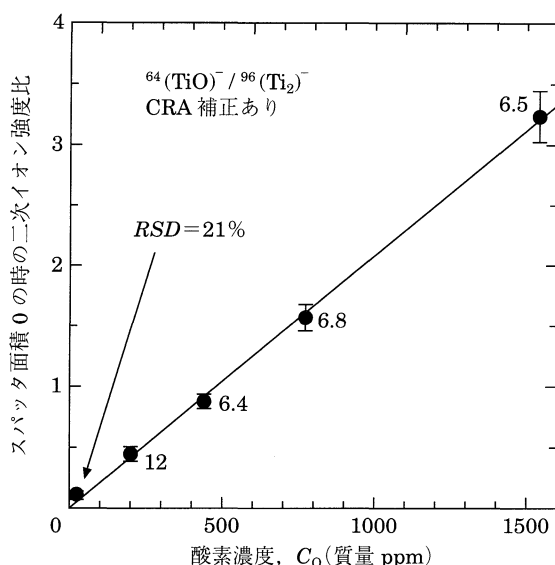


図7 CRA 法によるチタン中の酸素の検量線.

5. 結 言

本稿では、SIMS による金属中の微量な軽元素の不純物の分析限界について、文献や著者らの実験例にもとづいて述べた。現在のところ、SIMS はほとんどすべての元素について数 10 ppm 以下まで分析可能であり、元素によっては数 ppb までの分析が可能である。SIMS の金属分析への応用例は、SIMS の持つ可能性を考えればまだ少ないといえ、CRA 法の採用により検量線法による定量分析の信頼性も増しており、今後の研究によりさらに分析限界は改善されると期待される。

文 献

- (1) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne: Anal. Chem., **45**(1973), 1421.
- (2) M. Cini: Surf. Sci., **54**(1976), 71.
- (3) G. Slodzian: Proc. SIMS-III, Springer-Verlag, Budapest, (1981), 115.
- (4) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein: Anal. Chem., **49**(1977), 2023.
- (5) K. Maul and K. Wittmaack: Surf. Sci., **47**(1975), 358.
- (6) A. Benninghoven and A. Muller: Surf. Sci., **39**(1973), 416.
- (7) M. L. Yu and W. Reuter: J. Appl. Phys., **52**(1981), 1478.
- (8) S. P. Holland, B. J. Garrison and N. Wingrad: Phys. Rev. Lett., **43**(1979), 220.
- (9) 田村一二三: 日本金属学会会報, **11**(1972), 813.
- (10) 八重樫雄喜, 稲熊邦夫: National Technical Report, **23**(1977), 116.
- (11) B. N. Colby and C. A. Evans, Jr.: Appl. Spectry., **27**(1973), 274.
- (12) 西 隆之, 佐野忠徳, 竹下博之, 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会誌, **54**(1990), 692.
- (13) R. F. K. Herzog, W. P. Posnerrieder and F. G. Statkiewicz: Radiation Effects, **18**(1973), 199.
- (14) K. Wittmaack: Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research, **218**(1983), 327.
- (15) 住谷弘幸, 池辺義紀, 田村一二三, 関 節子: 表面科学, **14**(1993), 500.
- (16) G. Slodzian: Surf. Sci., **48**(1975), 161.
- (17) R. P. Gittins, D. V. Morgan and G. Dearnaley: J. Phys. D: Appl. Phys., **5**(1972), 1654.
- (18) 橋本 哲, 道井 敏, 寺坂正二, 岩木正哉: 鉄と鋼, **72**(1986), A134.
- (19) G. Friedbacher, A. Virag, M. Grasserbauer, P. Wilhartitz and H. M. Ortner: Fresenius Z. Anal. Chem., **335**(1989), 675.
- (20) 中田嘉信, 須賀久明, 高塚利元, 峰 和久: 諸材料中の酸素, 酸素定量の最近の発展と諸問題シンポジウム予稿, 日本金属学会, 仙台, (1991), 28.
- (21) H. Takeshita, Y. Tomii, K. Ono and H. Tamura: Proc. SIMS-X, Yokohama, (1993), in press.

略 号

SIMS: secondary ion mass spectrometry, 二次イオン質量分析法.

