

九州大学中央分析センター

65

センター  
ニュース

平成11年6月

## 目 次

分析機器解説シリーズ (63) .....	1
二次イオン質量分析装置 (SIMS)	
装置利用状況 .....	8

## ★ 分析機器解説シリーズ (48) ★

### 二次イオン質量分析装置 (SIMS)

大学院総合理工学研究科 物質理工学専攻 大 瀧 倫 卓

#### 1. はじめに

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) は、一次イオンビームを固体表面に照射し、発生する二次イオンを質量分析することを基本とした表面分析法で、ppm から ppt に及ぶ検出感度と広いダイナミックレンジを持つという点で、同じ表面分析法としてのオージェ電子分光法 (AES) や X 線光電子分光法 (XPS) には見られない優れた特長を持っている<sup>1)</sup>。さらに二次元および三次元元素分布が得られること、水素から超ウラン元素まで分析元素を選ばないこと、質量分析法であるから同位体分析がお手の物であることも大きな特長で、同位体トレーサーを用いた物質移動プロファイルの測定などは SIMS の独壇場といえる。超高感度で深さ方向の元素分析ができることから、産業界では特に Si ウェハなどの半導体デバイス中の微量ドーパントの深さ方向分布の解析に威力を発揮しているが、半導体のみならず、金属、セラミックス、有機物などの幅広い材料の評価に適用可能である。

検出対象となる二次イオンは試料中の原子が一次イオンビームで叩き出されたものであるから、十分なビーム強度があれば測定の実行とともに試料表面は掘り下げられていき、結果として経過時間に対応した深さ方向の元素分布 (depth profile) を得ることができる。この場合、一般に電流密度は  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以上、加速電圧は 10keV 程度が用いられ、このように破壊的に深さ方向分析を行う測定モードはダイナミック SIMS (D-SIMS) と呼ばれる。一方、よりソフトな一次イオン照射条件で実質的に非破壊で表面第一層の情報を得る測定モードをスタティック SIMS (S-SIMS) と呼び、加速電圧  $\sim 4\text{keV}$ 、電流密度  $\sim 1\text{nA}/\text{cm}^2$  以下の希ガスイオンビームが用いられる。さらに最近では飛行時間型 (Time of Flight; TOF) 質量分析計の飛躍的な進歩を背景に、超高感度・超高分解能が得られる TOF-SIMS の発展も著しく、特に高分子材料などの有機物の分析でめざましい成果を挙げている。

このように SIMS は、特に先端材料の開発分野において他とは一線を画するユニークかつ極めて有力な表面分析法として独自の地位を確立しているが、その一方で二次イオンの生成機構などには未解明の部分も多く、ルーティンな汎用分析法となるには至っていない。本稿では中央分析センターに最近設置された ATOMIKA 社製 SIMS4100 を念頭に置き、D-SIMS を中心に解

説する。後述するようにSIMSの測定パラメータは対象元素の濃度やマトリクスが変わるだけでも大きく変化するので、最適化には操作者の経験に頼る部分も少なくない。筆者はSIMSの専門家ではないので、測定条件の選定における基本的な原則を紹介するにとどめる。

## 2. SIMSの原理

数百eVから20keV程度に加速されたイオンを固体表面に入射すると、その一部は表面原子によって反射されるが、残りは固体内部にもぐり込み、固体内の原子と衝突を繰り返して徐々に運動方向を変えた後、ある深さで停止する。衝突された固体内原子は一定値以上のエネルギーを得ると格子点からはじき出され、周りの固体内原子と衝突を重ねて原子衝突が広がってゆく。これを衝突カスケードと呼ぶ。この結果、大きなエネルギーを得た固体内原子の一部は固体表面から飛び出す。このような現象がスパッタリング (sputtering) である。放出される粒子の大部分は中性原子だが、一部は正または負にイオン化している。試料表面に電場をかけてこの二次イオンを引き出し、質量分析するのがSIMSである。スパッタリング効率や二次イオンの生成確率などの点から、照射イオンとしては $Ar^+$ 、 $N_2^+$ 、 $O_2^+$ 、 $O^-$ 、 $Cs^+$ 、 $Ga^+$ などが用いられる。

加速電圧4keVの $Ar^+$ を銅に入射したときのArの軌跡をモンテカルロシミュレーションによって計算した結果を図1に示す<sup>2)</sup>。(a)は入射イオン、(b)は反跳原子、(c)はスパッタされた原子の軌跡で、ほとんどの放出粒子は入射点から半径1~2nm、深さ0.5nm程度の領域からのものだが、中には5nmも離れた位置からスパッタされる原子もあることがわかる。

試料が電流 $I_p$ の一次イオン照射を受けたとき、試料に含まれる元素 $j$ からの二次イオン強度 $I_j$ は次式で与えられる。

$$I_j = I_p S K_j \eta C_j$$

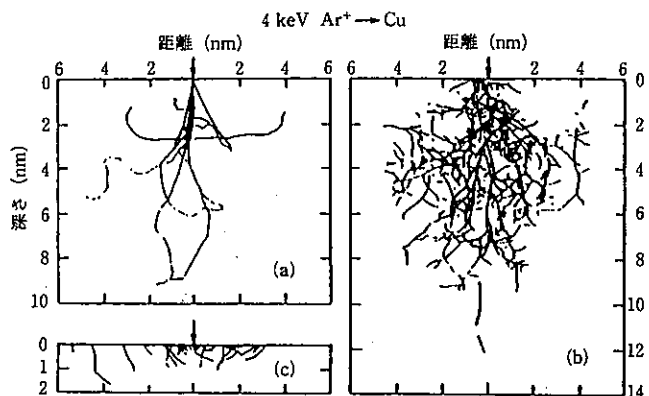


図1 4keVのArイオンをCuに照射したときのArの軌跡.

ここで $S$ はスパッタリング収率、 $K_j$ は二次イオン化率、 $\eta$ は装置関数として決まる二次イオン利用効率、 $C_j$ は試料中に含まれる元素 $j$ の濃度である。 $S K_j \eta$ の項は相対二次イオン強度と呼ばれ、既知濃度の試料に対してある一次イオン電流を与え、二次イオン強度を測定することにより実験的に求めることができる。

スパッタリング収率 (sputtered atom yield)  $S$ は入射イオン1個あたりに放出される原子の数で、試料表面の面積 $A$ の範囲に単位時間あたり $I$ 個のイオンが入射したとき、時間 $t$ の間に深さ $d$ だけエッチングされたとすると

$$S = d A \rho / I t$$

で表される。ここで $\rho$ は試料の単位体積に含まれる原子数である。また、

$$d/t = SI/A\rho$$

をスパッタ速度 (sputter rate) と呼び、深さ方向分析において一次イオン照射時間から深さを求めるのに用いる。

スパッタリング収率 $S$ は、1) 照射イオンの質量が大きいほど大きい、2) イオンの入射角が大きいほど大きい、3) 試料原子の原子番号に対し周期的に変化する、4) 表面が酸化されていると小さくなる、などの傾向がある。また、照射面におけるスパッタリングの進行は必ずしも一様ではなく、場合によっては選択的スパッタリングやスパッタコーンの生成などが起きる。これらの表面形状の変化はスパッタリングが深く進行するほど増強される傾向がある。このような状態で得られた深さ方向データは真の元素プロファイルから逸脱してくるが、SIMSの測定だけでは判断がつかないから、測定後のクレータや表面の形状を観察することは重要である。

二次イオンの生成過程は複雑で、一般に一次イオン照射によるスパッタリングの過程とイオン化過程を考える必要があるが、この両者が同時に起こるのか逐次的に起こるのかについては議論があり、現在でもはっきりした結論は出ていない。スパッタリング過程については、モデルに立脚した計算機シミュレーションでスパッタリング収率と実験結果の整合性を持たせることができるようになってきたが、実際の分析に際してスパッタ速度などを求めるには、イオン照射によって生じたクレータの深さを触針式表面荒さ計などで実測する必要がある。イオン化過程についても様々なモデルが提唱されているが、多くの実験結果を統一的に説明できるものはまだないようである。

### 3. 装置の概略

SIMSの装置構成は、一次イオン照射系と二次イオン分析系に大別される。中央分析センターのATOMIKA社製SIMS4100は、イオン源として $O_2$ またはArを用いるプラズマソース銃（現在は $O_2$ が利用可）と、金属Csを用いるセシウムソース銃の2種類の一次イオン照射系を装備している。装置構成の概略を図2に示す。イオン源から引き出した一次イオンをウィーンフィルタで質量分離により不純物除去し、必要に応じて対物絞りで絞ってから $1^\circ$  neutral suppression plateでわずかに偏向させて中性原子を除去したのち、静電対物レンズで20mm先の試料表面に収束させる。加速電圧5keVでのビーム径は $O_2^+$ 、 $Cs^+$ ともに $2\mu m$ 、最小ビーム径は $0.6\mu m$ 以下とされている。この一次イオンビームをイオン銃先端の偏向電極によりX-Y方向に振り、試料表面を走査する。本装置においては、通常のラスタスキャン以外に時間遅れ効果の生じないスパイラルスキャンが可能で、急峻な組成分布変化に対しても信頼性の高いデータが得られる。

一次イオン加速用の高電圧電源は0.5~5keVの低エネルギー専用電源と4~15keV用とに分かれており、低エネルギー照射による高分解能深さ方向分析の性能向上を意図した構成になっている。深さ方向分解能は $Cs^+$ ビームで最高1nm（0.75keV）である。

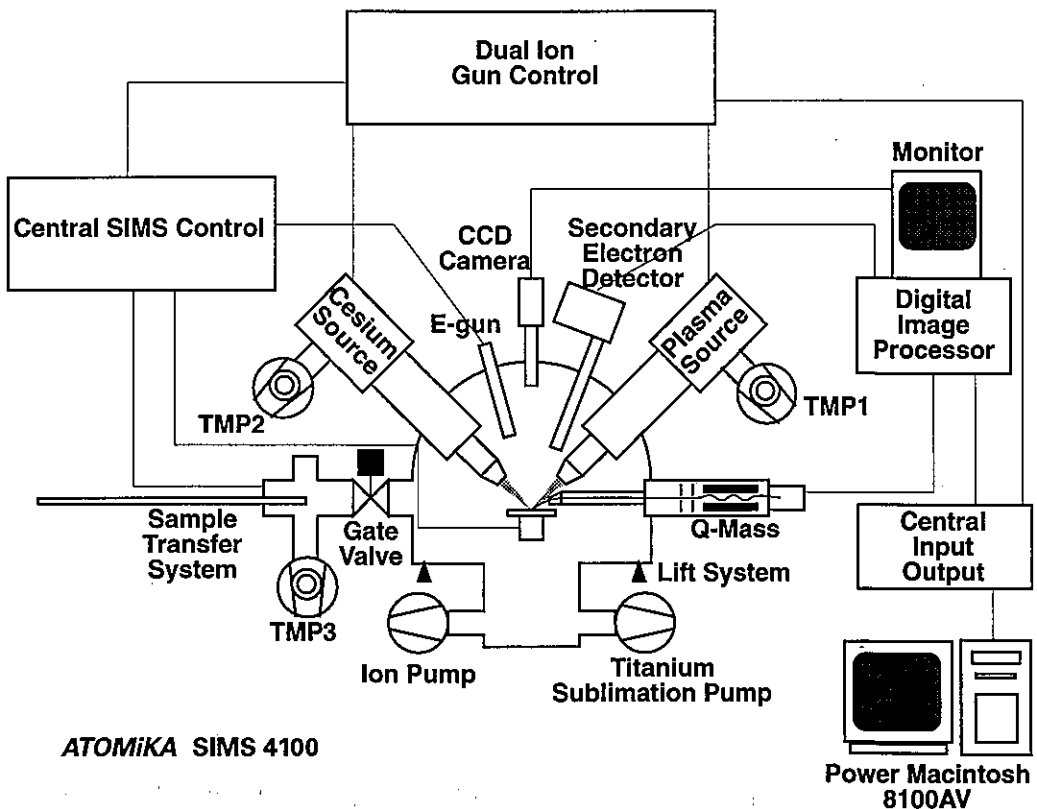


図2 ATOMIKA社製SIMS4100二次イオン質量分析装置の概略図。

二次イオン分析系では、照射された一次イオンの走査位置から発生した二次イオンを直流電圧をかけて取り込み、絞りと偏向電極によりエネルギー分離したのち質量分析計に引き込む。一般にSIMSの質量分析計に用いられるのは俗にセクタ型と呼ばれる磁場型質量分析計、Qマスと呼ばれる四重極質量分析計、および飛行時間型質量分析計で、本装置に用いられている四重極質量分析計は質量分解能では磁場型や飛行時間型に一步譲るが、コンパクトなので超高真空を得るのに適しており、残留気体成分に起因するバックグラウンドを抑えることができる。この特長はバックグラウンドの影響が大きい水素などの分析において特に有利となる。また、磁場型質量分析計では試料に高電圧を印加するため、一次イオンビームの偏向やひずみの影響が大きく、高い深さ分解能を得るための1keV程度の低エネルギー照射は四重極質量分析計のほうが容易である。

本装置の質量レンジは0~250amu、質量分解能は $M/\Delta M \geq 100$ である。また、二次イオン取り込み角を大きく取ることにより、一次イオン入射角を変化させた場合の二次イオンの装置透過率の変化を小さく抑えている(0°~70°の傾斜角変化に対して3倍以内)。これにより、一次イオン入射角を他の分析条件とは全く独立して任意に設定できる。

試料分析室には2台のイオン銃が90°の角度を付けて装着されており、500℃までの試料加熱オプションを備えたユーセントリック試料ステージと試料観察用の高倍率CCDカメラ、さらに帯電防止用の電子銃が備えられている。試料傾斜は正入射に対して0°~90°の範囲で可能である。本装置の標準試料ホルダには、10mm×10mm程度の試料を同時に6個装着することができる。デジタルイメージプロセッサによりイオンビーム像として実時間イオン像、吸収電流像、及び二次電子像を、電子ビーム像として吸収電流像と二次電子像を観察可能である。

本装置の真空系には各イオン銃に1台ずつと試料導入室に1台の計3台のターボ分子ポンプとフォアポンプとして2台のロータリーポンプ、さらに分析室用にイオンポンプとチタンサブレーションポンプ各1台が装備されている。サブレーションポンプ以外の排気シーケンスは全て自動制御になっており、最高到達真空度は $1 \times 10^{-10}$  Torr ( $1.3 \times 10^{-8}$  Pa)、分析時の真空度は、一次イオンビームの種類と強度によるが $0.8 \sim 2 \times 10^{-9}$  Torr ( $1 \sim 2.6 \times 10^{-7}$  Pa)程度が保証値である。

## 4. 分析の実際

### 4.1 二次イオン強度

一次イオンビームのイオン種の違いによる各検出元素の相対二次イオン強度を図3に示す<sup>3)</sup>。左は一次イオンに $O_2^+$ を用いて正の二次イオンを検出した場合で、アルカリ土類や前期遷移金属などの電氣的に陽性な元素で高い二次イオン強度が得られている。右は $Cs^+$ を用いて負の二

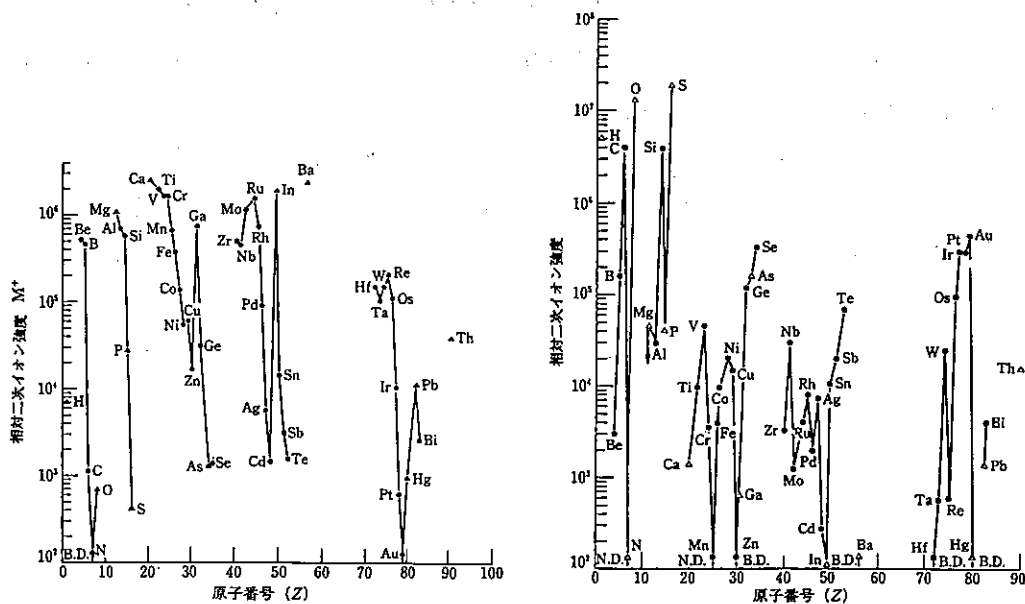


図3 検出元素別の相対二次イオン強度の測定例。O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオン照射で正イオン検出（左）、Cs<sup>+</sup>イオン照射で負イオン検出（右）。

次イオンを検出した場合で、H, C, N, O, Si, S, As, Te, Auなどの陰性元素の強度が大きいため、酸素とセシウムを使い分けることにより全元素で高感度が得られる。

SIMSの場合、各元素の二次イオン化率 $K_j$ そのものが試料のマトリクスである主成分の組成や構造に大きく依存し、最大で数桁程度も変化することが知られている。このため、各元素の二次イオン化率を評価するにはマトリクス元素の二次イオン強度を基準として求められる相対感度係数 (relative sensitivity factor; RSF) が用いられる。同じマトリクス中ではRSFが小さいほど感度の高い元素ということになる。試料が酸化物であったり測定雰囲気酸素分圧が高い場合には二次イオン強度が顕著に増大することがあるが、これは酸素効果 (oxygen enhancement) として知られるマトリクス効果である。

二次イオン化率は、正イオン分析では対象元素のイオン化ポテンシャルと、負イオン分析では電子親和力と良い相関を示すことがわかっている。これは、二次イオン化率の絶対値はマトリクスで大きく変わるが、元素間の相対的な関係は別のマトリクス中でも比較的再現性が良いことを示している。

#### 4.2 検出感度

SIMSの最大の特長はその高い検出感度であるが、バックグラウンドが高ければ検出下限はその強度で決まってしまう。SIMSにおけるバックグラウンドは、対象元素と同じかまたは極めて

近い質量数（厳密には $M/e$ 比だが、ほとんどのイオンは一価イオンである）を持つ共存イオン種に起因するもので、ホワイトノイズのようなランダムな雑音ではない。このため、対象元素ごとにその原因を取り除く必要がある。

バックグラウンドとしては、装置内の残留分子などから対象元素そのものが混入する場合と、他の分子イオンや多価イオンの質量スペクトルが対象元素と重なる場合がある。前者に対しては基本的に超高真空を達成することが重要である。また、スパッタ速度を上げて単位時間あたりの二次イオン発生量を増やしてやれば、残留分子の濃度は一定だからバックグラウンドを相対的に下げることができる。後者は、本質的には高分解能の質量分析器によって選別されるべきものである。これが不可能な場合には、妨害を受けない他のイオン種を選ぶことにより高感度測定が可能になる。この例として、 $Cs^+$ 励起によって生成する $ZnCs^+$ や $ArCs^+$ などの測定がよく知られている。また、このような $CsM^+$ 分子イオン測定の利点として、マトリクス効果が小さい、高い元素濃度でも良好な直線性が得られる、単独ではイオン化率が極めて低い希ガス元素の測定が可能になるなどの特長もある。

対象元素の質量数に他の分子イオンピークが重畳して妨害する場合には、オフセット電位法がよく用いられる。これは一般に分子イオンの方が単原子イオンよりもエネルギー分布が狭いことを利用するもので、オフセット電圧を印加することにより測定エネルギーをスペクトルのピーク位置からずらし、分布の狭い分子イオンの強度を相対的に下げする方法である。

#### 4.3 空間分解能

面内方向の分解能を決めるのは主として一次イオンのビーム径である。ビームを細束化すれば位置分解能は上がるが、発生する二次イオンの絶対量は減少するので検出感度は下がる。細いイオンビームを得るためには、ガリウムやセシウムなどの金属イオン源、さらにエネルギー幅の狭いセシウム表面電離イオン源などが用いられる。ガリウムイオンビームでは20nmに達する細束ビームが得られているが、化学的な活性が低いために高い感度が得られないという欠点がある。

スパッタリングにより表面が掘り下げられたクレータの縁の付近では、クレータの壁を形成している斜面の影響が避けられない。これによる誤差を排除するため、一次イオンビームの走査と同期した電氣的なゲートをデータ収集回路にかけ、クレータの中心部分からの信号のみを取り込むことが日常的に行われている。このような処理をコンセントリックゲートなどと呼び、走査範囲のうち中心からの距離にして50%程度のゲートを設定することが多い。

D-SIMSの深さ分解能に影響する因子としては、表面原子が固体内部に叩き込まれるノックオンとミキシング効果、選択スパッタリングやスパッタコーンの生成などによる不均一スパッ



タリング、イオン照射に誘起される元素拡散の影響などが挙げられる。一次イオンエネルギーが高いほど深さ方向分解能は落ちるから、高分解能測定にはできる限り低エネルギーでの照射が望ましい。しかし、装置によっては低エネルギーで十分な一次イオン電流を得ることが難しいため、低い加速電圧に特化した shallow profiler と呼ばれる装置も現れている。

半導体デバイスの超高密度実装化に伴い、表面から10nm程度の極めて浅い領域に接合が形成されるようになってきており、最表面近傍のドーパントプロファイルの測定が要求されている。SIMSの測定開始直後では、注入される一次イオンの表面近傍濃度が平衡に達しておらず二次イオン化率が定常状態にないため、最表面近傍での定量性が悪く、信頼できる元素プロファイルが得られない。この様子を図4に<sup>4)</sup>、実測値の一例を図5に示す。均一な元素分布であっても二次イオン強度が一旦急激に下がってから平衡値に向かって上がっていくので、あたかも表面より内側に分布のピークがあるように見える。この未平衡領域 (pre-equilibrium region) をなるべく小さくするために、一次イオンエネルギーを下げる、入射角を浅くするなどの工夫がなされている。入射角については諸説あり、垂直入射に近い方が未平衡領域が小さくなる場合もある。一例を図6に示す。最近では、 $O_2^+$  ビームでの測定において表面に酸素ガスを吹き付けて、表面酸素量の平衡状態を強制的に作り出す oxygen flooding という手法が効果を上げている。一次イオン濃度が平衡に達した後は、分析領域に供給される試料原子と取り除かれる試料原子が定常状態になるため、発生する二次イオンの元素分布は試料の組成に一致する。

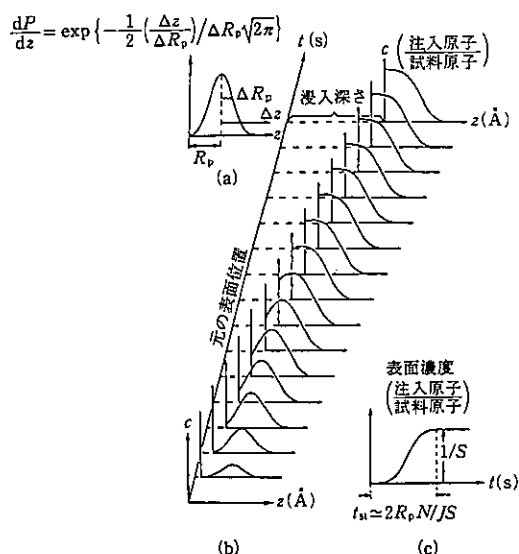


図4 一次イオンが注入されながら試料表面がスパッタされていく様子。

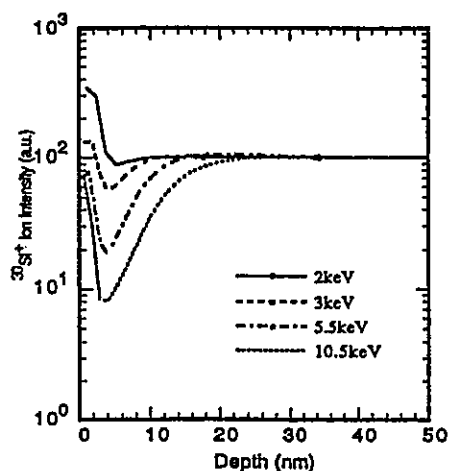


図5 Si(100)面における $^{30}Si^+$ 二次イオンの表面近傍プロファイルの入射イオンエネルギー依存性。

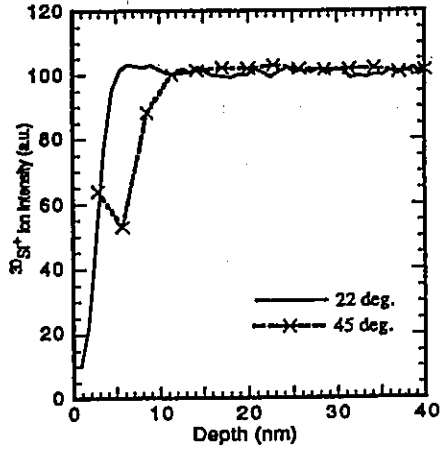


図6 Si(100)面における $^{30}\text{Si}^+$ 二次イオンの表面近傍プロファイルの入射角依存性. 図中の角度は法線から測った入射角.

## 文献

- 1) 大西孝治、堀池靖浩、吉原一紘 編、「固体表面分析I」講談社サイエンティフィック (1995).
- 2) T. Ishitani, R. Shimizu, *Phys. Lett.*, **46A**, 487 (1974).
- 3) H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein, *Anal. Chem.*, **49**, 2023 (1977).
- 4) H. Liebl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 385 (1975).

★ 平成10年 装置利用状況 ★

中央分析センター装置利用状況（筑紫地区）

（平成10年1月～12月）

No.	センター機器名	件数	時間
1	高周波2極スパッタ装置	47	340
2	ラバープレス	27	7
3	真空蒸着装置	23	52
4	雰囲気中液体急冷装置	2	7
5	オージェ分析装置	5	46
6	セイコー熱分析装置	0	0
7	レーザー粒径解析装置	25	66
8	超高压物性測定装置	15	26
9	集中法粉末X線回折計	0	0
10	4軸型自動X線回折計	4	480
11	島津X線回折計	1	2
12	蛍光X線分析装置	14	20
13	ラウエカメラ	0	0
14	超電導核磁気共鳴装置	23	30
15	FT-IR	67	64
16	トンネル顕微鏡	21	136
17	エスカ表面分析装置	57	280
18	光散乱光度計	10	20

No.	登録機器名	件数	時間
1	FX100-FT-NMR	15	30
2	GSX270-NMR	55	110

## 中央分析センター工学分室利用状況

(平成10年1～12月)

セ ン タ ー 機 器 名	件 数	時 間
超伝導核磁気共鳴吸収装置	389	499
ICP 質量分析装置	111	323
X線回折計	1,451	2,301
エネルギー分散型X線分析装置	396	401
走査型電子顕微鏡	385	380
走査型プローブ顕微鏡	317	1,077
フーリエ変換赤外分光光度計	599	435
高速液体クロマトグラフ	68	131
熱分析システム	87	211
マイクロフォトメーター	67	56
表面張力測定装置	47	22
材料試験機	88	57
カールフィッシャー水分計	5	12
イオンコーティング装置	5	5

登 録 機 器 名	管 理	件 数	時 間
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AC-250P)	生体機能化学	2,540	2,620
超伝導核磁気共鳴吸収装置 (AMX500)		1,440	1,370
質量分析計		45	85
ピコ秒蛍光寿命測定装置	機能物性化学	8	62
円二色分散計	バイオミメティクス	143(78)	943(73)
核磁気共鳴吸収装置 (R-600)	機能設計化学	363	700
ガスクロマトグラフ質量分析計		200	1,450
精密天秤		148(8)	189(6)
透過型電子顕微鏡	分子組織化学	131	591

登録機器名	管理	件数	時間
X線構造解析装置	分子組織化学	317( 14)	400(136)
示差走査熱量計		33	125
分光蛍光光度計	分子情報化学	29( 15)	78( 4)
X線回折計	化学プロセス・生命工学	1, 214	1, 758

( ) は外部利用