

SIMSによる微量元素の定量分析について

鈴木 麻里¹⁾・吉岡 芳明¹⁾

1. はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS) は高感度な固体表面分析法として様々な分野において元素分析に用いられている。SIMSとは固体表面に数 keV～数 10keV のエネルギーを持つイオンビームを照射することによりスパッタリングで放出された二次イオンを質量分析計にて検出し、試料の元素分析を行う方法である。SIMS が広い分野で利用される理由は、以下に示すような他の分析法にない優れた特徴を持つためである。

- ①高感度 (ppm～ppb) な分析法である。
- ②HからUまで全元素の分析が可能である。
- ③深さ方向を含めた三次元の分析ができる。
- ④同位体の分析が可能である。
- ⑤標準試料があれば定量分析ができる。

しかし、以下に示すような欠点を持つ。

- ①原理的に破壊分析である。
- ②元素間に数桁におよぶ感度差がある。
- ③同一元素でもその元素が含まれる母材により感度が異なる (マトリックス効果)。

SIMS は開発、市販されて20年程の比較的新しい分析手法であるが、基本原理である二次イオン放出機構が未知のため、理論による定量は確立されていない。従って SIMS において定量を行う場合、特徴の③に示した標準試料が必要になる。しかし全ての分析試料に対し標準試料を準備することは極めて困難である。そこで、半経験的なデータと知識の集積により、モデルを立てたり、何らかの物理量と関係づけて推測を行っているのが現状である。

理論モデルとして考案されているもので、LTE (局所熱平衡) モデル (Andersen and Hinthorne, 1973) がある。スパッタより放出された粒子が、試料表面上で局所的に熱平衡なプラズマ中に存在するという仮定を立て、イオン化率を求めるのだが、膨大な計算を必要とする反面、精度はファクター2 (～100倍以上の誤差) と、分析の要求

を満足するものでなく、現在では殆ど利用されていない。

理論的裏付けすなわち、イオンと固体との相互作用を体系的に説明し、二次イオン放出をシミュレーションでできる理論が確立されるまでにはほど遠いが、解明の手がかりとしての実験結果が少しずつ報告されている。

具体的に SIMS で定量する方法及び精度について説明し、最近の定量分析に関する報告と、筆者らの行っている化合物半導体のマトリックス効果について述べることにする。

2. SIMS の定量法について

2-1. 二次イオンの感度について

SIMS において検出される元素Aの二次イオン強度 I_A は式(1)で表すことができる。

$$I_A = \eta_A \cdot \gamma_A \cdot S \cdot C_A \cdot I_P \quad (1)$$

η_A : イオンAの質量分析計内の透過率

γ_A : 元素Aの二次イオン化率

S: 母体 (マトリックス) のスパッタリング収率

C_A : 元素Aの濃度

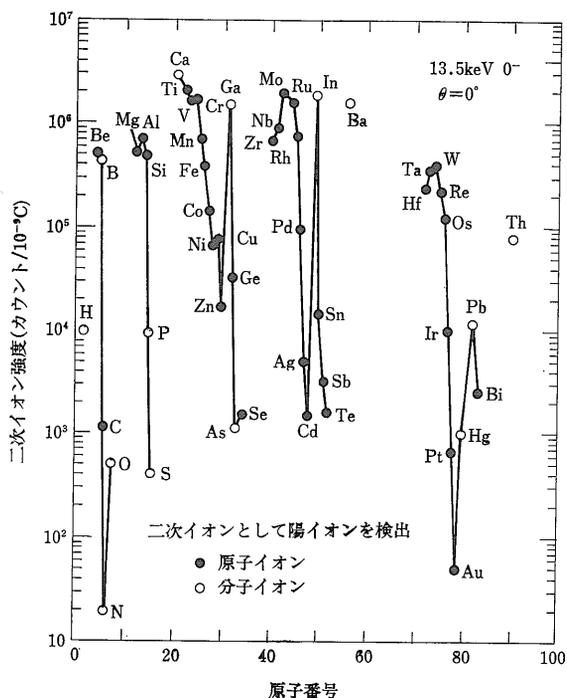
I_P : 一次イオンの電流量

文献によっては、 $\gamma_A \cdot S = Y_A$ とし、二次イオン収率と呼ぶ場合もある。また、 η_A を直接実験により求めることは困難であり、 $\eta_A \cdot \gamma_A = \tau_A$ として τ_A を実効二次イオン収率 (Useful Yield) と呼ぶのが一般的である。実験より求めることのできる値は、 τ_A もしくは S であり、直接 γ_A を決定することは困難である。感度を議論する場合、 η_A は一定として $\tau_A \propto \gamma_A$ として τ_A を用いている。

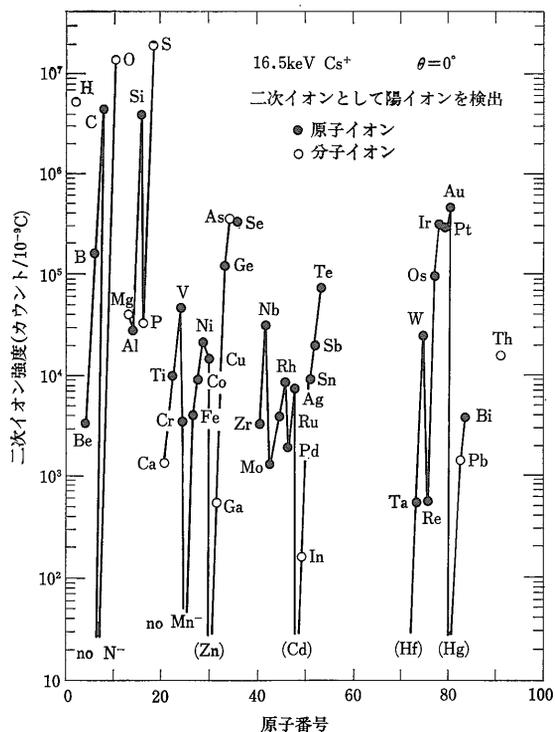
第1, 2図はStormsら (1977) によって測定された酸素およびセシウムイオンによる相対二次イオン収率の原子番号依存性を示したものである。これらの図から明らかかなように、二次イオン収率は元素によって5桁以上差があることがわかる。また酸素イオンで感度の低い元素は逆にCsイオンを用いることによって周期律表のほと

1) 松下テクノロジーサーチ: 〒570 大阪府守口市八雲中町3-15

キーワード: 二次イオン質量分析, 定量分析, 実効二次イオン収率, スパッタリング収率, Cs 増感効果



第1図 酸素イオンでスパッタした正イオンの相対感度と原子番号の関係



第2図 セシウムイオンでスパッタした負イオンの相対感度と原子番号の関係

などの元素を高感度に分析できることがわかる。すなわち実用分析において正イオンを検出する場合は一次イオンに O_2^+ を、負イオンを検出する場合は Cs^+ を用いる。これらのイオンは化学的に活性であり、かつ大電流を得ることが可能である。

二次イオンの感度が元素により数桁におよび変化することのみならず、同一元素であってもそれが含まれている母体（マトリックス）によっても変化する。この効果をマトリックス効果と呼び、SIMS において定量を困難にしている最も大きな原因の一つである。目的元素の感度を決定する最も高精度な手法は、同一組成に既知濃度目的元素が存在する標準試料を用いた検量線法である。

2-2. 標準試料を用いて定量を行う方法

SIMS の標準試料としては、目的元素が試料中に既知濃度均一ドープされた試料を用いる場合もあるが、特に半導体材料の分析においてはイオン注入標準試料を用いる。目的元素をイオン化して数10～数100keV 程度のエネルギーで基板に注入する。イオン注入試料のメリットはエネルギーとドーズ量（注入量）を制御することにより目的にあった試料を容易に作製できることである。SIMS は表面かつ微小な部分を分析するため、試料に偏析が存在するものは標準試料として不向きである。

式(1)を変形し、

$$C_A = 1/(\gamma_A \cdot \gamma_A \cdot S \cdot I_p) \times I_A \quad (2)$$

となる。 C_A と I_A との直線関係、すなわち検量線を作成し、定量を行う。この、 $1/(\gamma_A \cdot \gamma_A \cdot S \cdot I_p) = \text{RSF}$ と定義されるのが一般的である。RSFとは相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor) のことで SIMS のイオン強度と定量値を変換する係数である。上記の定義式からわかるように、RSFは感度の逆数に比例している。式(2)を書き換えて、

$$C_A = (\text{RSF}) \times I_A \quad (3)$$

SIMS で深さ方向の測定を行い、データを得たとする(第3図)。精度を向上するため、基準となる元素Mも同時に測定し、元素Aのイオン強度をMの強度で規格化しておく。

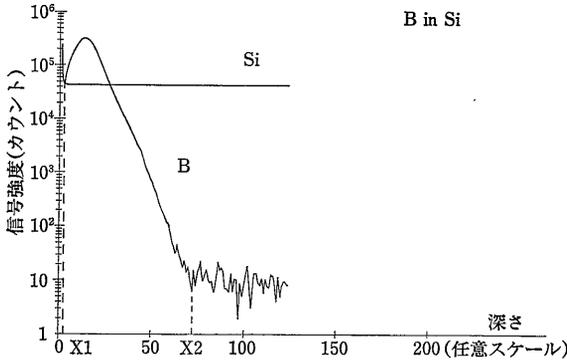
$$C_A = (\text{RSF}) \times I_A / I_M \quad (4)$$

基準元素は標準試料にも未知試料にも等量含まれる元素で、通常は主成分元素を選ぶ。

式(4)の両辺を深さ方向に積分すると、

$$\int_{x_2}^{x_1} C_A dx = (\text{RSF}) \times \int_{x_2}^{x_1} (I_A / I_M) dx \quad (5)$$

左辺はイオン注入のドーズ量に相当する。右辺の積分部分は測定したイオン強度と深さのデータより求めることができる。これらよりRSFを決定することができる。このRSF値を用いて、未知試料の測定結果を式(4)より定量



第3図 Si基板にBをイオン注入した試料のSIMSデプスプロファイル

するのである。

2-3. SIMS定量分析の精度

SIMSの繰り返し測定再現性は、最適条件下では数%以内の精度であると言われている(Deng and Williams, 1989)。定量分析となると、2-2で述べたイオン注入試料による検量線法が最も精度が良く、15%程度の誤差を含むと言われている(Morrison, 1982)。

最近アメリカにおいてラウンドロビン形式の実験(多数の研究機関による同一試料の持ち回り実験)が行われ、Si中にイオン注入したBの場合、相対標準偏差で約10~12%、相対誤差で10%以内で分析できることがわかった(Hues and Colton, 1989)。また日本においてもGaAs中の不純物に関して同様な実験が行われている(Homma et al., 印刷中)。機種異なるSIMS装置で共通の標準試料を測定してRSF値を求めた結果、ばらつきが±10%であった。共通試料を定量してみると、10~20%の精度であった。

3. 定量法の検討

3-1. RSFに関する報告

WilsonとNovak(1988)は、Si, Ge, InP, LiNbO₃などの8種類ほどの材料に70元素ほどのイオンを注入し、CAMECAの装置で8 keVのO₂⁺と14.5 keVのCs⁺を用いてRSFを求めた。そのRSFとイオン化ポテンシャル(IP)および電子親和力(EA)との相関を考察した。第4図にはO₂⁺で求めた正イオンRSFとIPとの相関を示した。

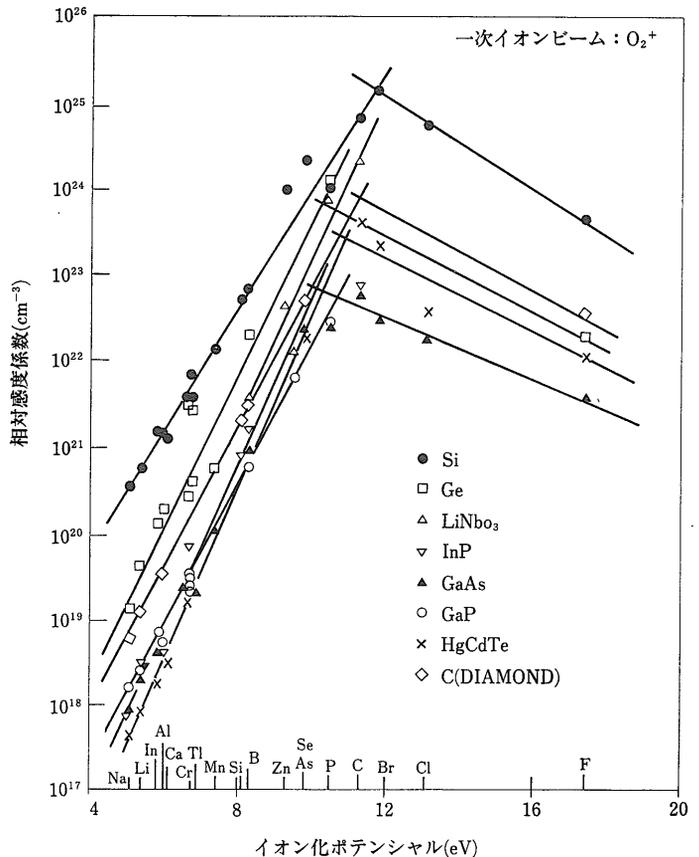
第4図からわかるように、周期律表における第17グループ(F, Cl, Br, I)を除けばRSFとIPの間には指数関数的に増大する傾向がある(感度が低下する)。

同様にCs⁺で求めた負イオンRSFとEAとの相関を第5図に示す。種々の材料のRSFとEAの間に指数関数的に減少し(感度が増大する)、EAが2 eV以上では一定値になることがわかる。

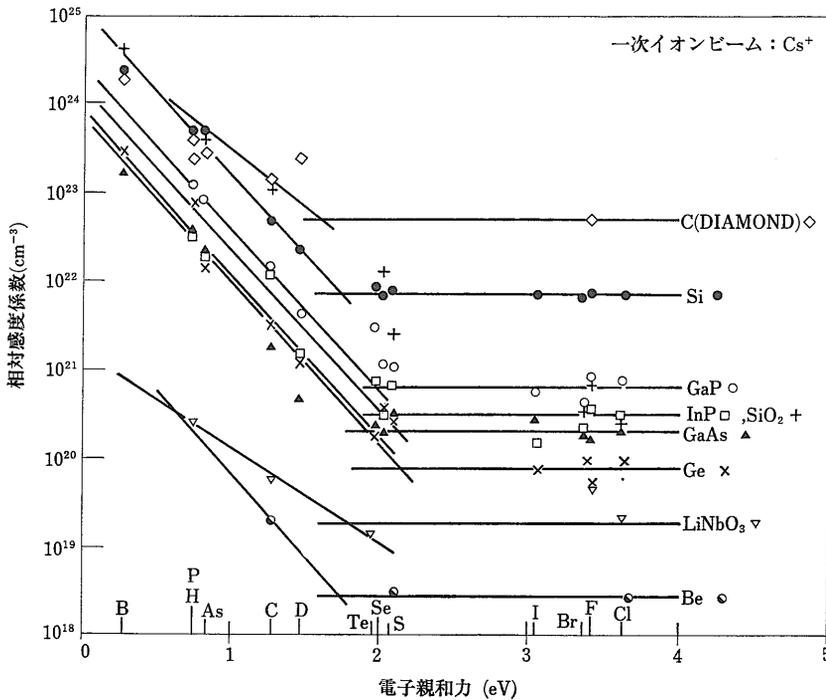
これらのRSFとIPおよびEAとの相関から、未知試料のRSFを推定することができる。そのRSFを用いて定量する精度は、正イオンでファクター3~5、負イオンでファクター2~3である。これらの結果についての詳細は、Wilson, Btevie, Magee (1989)にまとめられているので、参照されたい。

3-2. 二次イオン収率のスパッタリング収率依存性について

SIMSでは一次イオンに二次イオンを増感させる化学的に活性な反応性イオンを用いることにより、高感度の特徴を十分発揮することができる。2-1で述べたように、



第4図 RSF(相対感度係数)とIP(イオン化ポテンシャル)の関係



第5図 RSF (相対感度係数) とEA (電子親和力) の関係

実際には、二次イオンの極性が正の場合、電気的に陰性な O_2^+ イオンを用い、逆に二次イオンの極性が負の場合、電気的に陽性な Cs^+ イオンを用いるのが一般的である。

スパッタリングの理論より、試料中の一次イオン濃度 ρ とスパッタリング収率 $S+1$ は逆比例の関係にあることが示されている (Schulz and Wittmaack, 1976)。スパッタリング収率で試料中の一次イオン濃度を類推することが可能である。

さて1978年に Deline ら (1978) によって実効二次イオン収率 τ がスパッタリング収率 S で記述できるという見解を示した。マトリックスに依存せずスパッタリング収率で説明できるというものであったが、その後の追実験やデータ上の矛盾を指摘され (Wittmaack, 1981)、不明確となっていた。最近になり Gao (1990) によって As 系化合物半導体を用いてその相関を明らかにしている。筆者らも P 系化合物半導体で同様な結果を得ている (鈴木他, 1990)。ここではその結果について述べる。以下の3点、

- ①マトリックスを変化させた場合の実効二次イオン収率
- ②一次イオン入射角 (エネルギー) を変化させた場合の実効二次イオン収率
- ③試料中の一次イオン濃度 ρ とスパッタリング収率

($S+1$) との関係

に着目し、スパッタリング収率が実効二次イオン収率、すなわち感度におよぼす影響とメカニズムについて、検討を行った。

①マトリックスを変化させた場合の実効二次イオン収率の検討

試料は III-V 族化合物半導体のうち、V 族元素が P である InP, GaP, InGaP, InAlP の 4 種類を用いた。これらの試料へ不純物として Be, C, Si, Se をイオン注入した。各元素のイオン注入条件を第 1 表に示す。これらの試料を SIMS で深さ方向に分析した。装置は CAMECA ims-3f である。一次イオンに 14.5 keV の Cs^+ を用い、二次イオンと

して負イオンを検出した。この装置の場合一次イオン入射角は試料法線方向より約 25° に固定で測定することになる。一次イオン電流量は約 200 nA、ラスタ面積は $350 \mu m^2$ 、信号検出領域はその中心 $8 \mu m \phi$ または $60 \mu m \phi$ とした。SIMS 測定後、クレータの深さを触針式段差計 DEK TAK-II A により測定した。

結果より τ を求めた。ある元素 A の τ_A はイオン注入プロファイルを数値積分することにより、以下の式で求めることができる。

$$\tau_A = \sum I_A / (\phi \cdot A) \quad \text{————— (6)}$$

ここで ϕ は注入ドーズ量、A は信号検出領域である。スパッタリング収率 S は各試料について求めた。段差計により測定した深さとラスタ面積及び試料の密度よりスパッタ原子数を求め、一次イオン電流量より入射イオン数を求め、以下の式で計算した。

$$S = \text{スパッタ原子数} / \text{入射イオン数} \quad \text{————— (7)}$$

各元素の実効二次イオン収率 τ と各試料のスパッタリング収率の逆数 $1/(S+1)$ との関係を図 6 に示す。この結果より、どの元素にも明瞭な直線関係が見られ、スパッタリング収率の小さい試料ほど τ が大きくなる (感度が増大する) 傾向にある。また、どの試料においても電子親和力の大きな元素ほど τ が大きくなる傾向にある。この直線関係はその傾きを α として

$$\tau \propto (1/1+S)^\alpha \quad \text{————— (8)}$$

と表すことができる。このことは、 τ がマトリックスに依存せず、 S で表すことができることを示している。

さらに各元素における傾き α とその元素の電子親和力との関係を第7図に示す。この結果より電子親和力の大きな元素ほど傾き α は小さくなる傾向にある。

②一次イオン入射角(エネルギー)を変化させた場合の実効二次イオン収率の検討

試料は前述の4種類の試料の中からInPを選び、これへC, Si, Geをイオン注入したものを用いた。装置は入射角 θ を変化させることのできるATOMIKA 6500である。一次イオンに15 keVをCs⁺用い、入射角を試料法線方向より0~60°の範囲で、7.5°刻みに変化させた。二次イオンとしては負イオンを検出した。①と同様に入射角条件ごとに τ と S を求めた。

第8図に S の一次イオン入射角依存性の結果を示す。 S は θ に対しほぼ単調に増加するのがわかる。第9図に

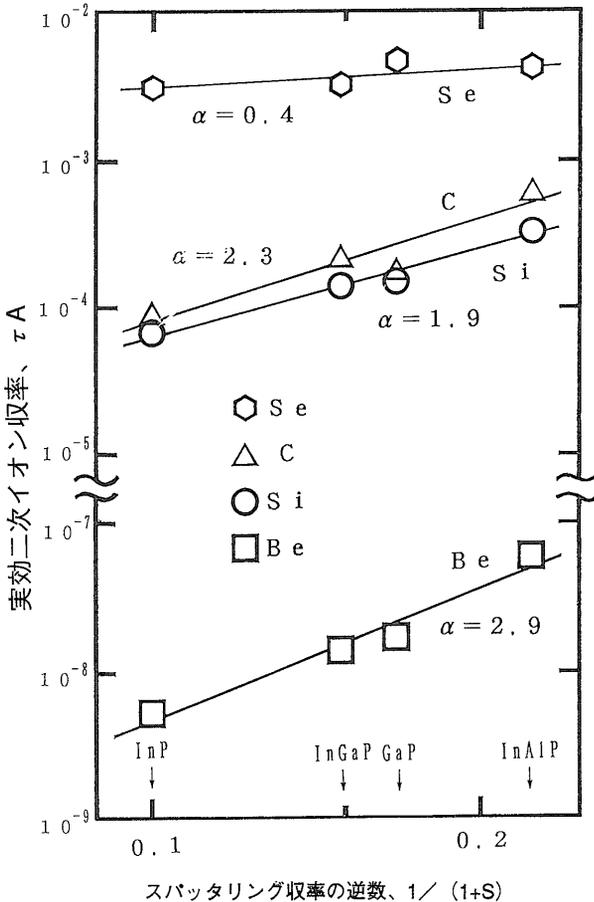
入射角を変化させたときの、各元素の τ と $1/(S+1)$ との関係を示す。何れの元素も入射角が約20°の部分まで τ が増加し、その後減少する。①の実験では入射角及び検出計への取り込み角は固定された条件であるため、装置透過率を一定と仮定することができるが、本実験では上記の条件が変動するため、装置透過率の補正が必要となる。 τ に装置透過率の補正を行い、相対二次イオン収率を求めた。相対二次イオン収率と $1/(S+1)$ との関係を第10図に示す。この結果より、何れの元素も式(8)の関係が成り立っていると考えられる。

③試料表面の一次イオン濃度とスパッタリング収率の関係

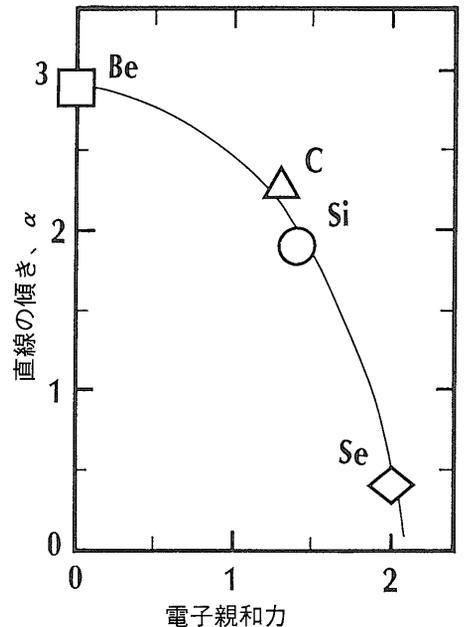
前述したように一次イオン濃度とスパッタリング収率が逆比例の関係にあることは、限られた試料について展開されていた議論である(Chelgren et al., 1979)。実験データの数も多くない。筆者らは今回検討した試料のうち、入射角を変化させたものについてSIMS測定後のクレータ表面Cs濃度をAES電子分光装置、JAMP-10Sにて測定した。その結果を第11図に示す。Cs量は $1/(1+S)$ に比例して増加している。

④二次イオン収率についての考察

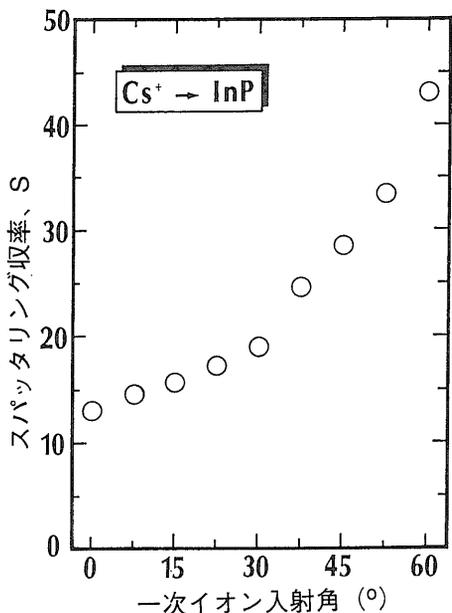
今回用いたP系化合物半導体においては、負の実効二次イオン収率は式(8)の関係すなわちマトリックスに依存せずスパッタリング収率に依存しているこ



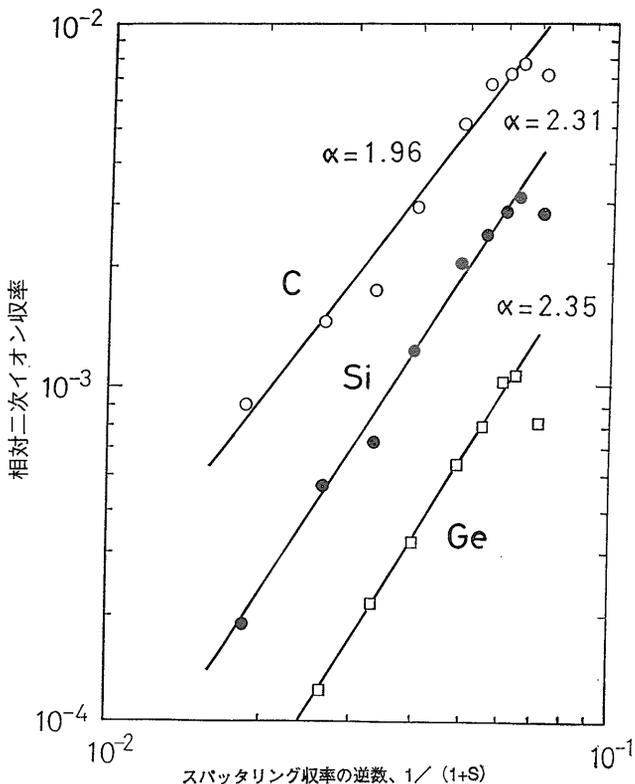
第6図 実効二次イオン収率 (Useful Yield) τ_A とスパッタリング収率の逆数 $1/(S+1)$ との関係



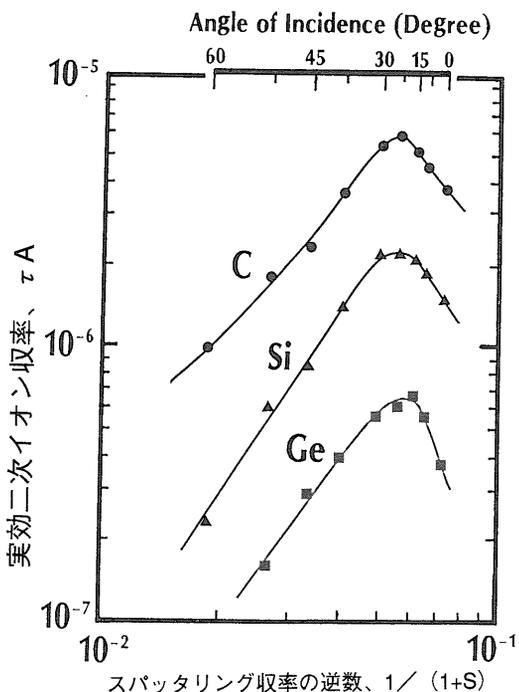
第7図 第6図より得られる元素毎の直線関係の傾き α と電子親和力の関係



第8図 スパッタリング収率Sと一次イオン入射角θとの関係



第10図 実効二次イオン収率に補正を行った相対二次イオン収率とスパッタリング収率の逆数 $1/(1+S)$ との関係



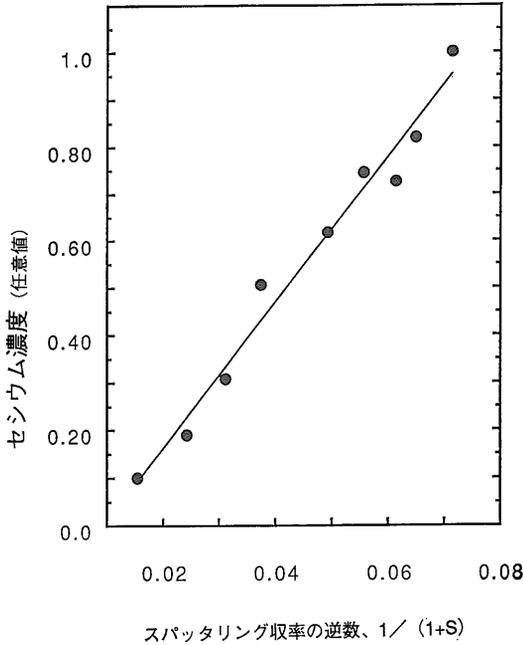
第9図 実効二次イオン収率 (Useful Yield) τ_A とスパッタリング収率の逆数 $1/(1+S)$ との関係

とが明らかになった。また、一次イオン表面濃度はスパッタリング収率の逆数 $1/(1+S)$ に比例することがわかった。以上の結果をまとめると、次の関係を得る。

$$\tau \propto [Cs]^\alpha \quad (9)$$

すなわち実効二次イオン収率が試料表面における Cs 濃度のべき乗 (α 乗) に比例していると考えることができる。

α は Cs 濃度の変化に対する実効二次イオン収率の変化率を表している。 α が大きいほど、実効二次イオン収率の Cs 濃度依存性が強いといえる。 α の小さい元素、すなわち電子親和力が大きい元素は自ら負イオンになり易いため、Cs による負イオンの増感の割合は相対的に小さく、そのため Cs 濃度の変化に二次イオン収率は影響を受けない。一方、 α の大きい元素、すなわち電子親和力が小さい元素は自ら負イオンになりにくいいため、Cs による負イオンの増感作用を受けて二次イオン収率を高めている。従ってマトリックス効果、すなわちスパッタリング収率の違いによる Cs 濃度の変化に、二次イオン収率が影響されるのである。このことは、一般的に二次イオン収率の小さい (感度の低い) 元素はマトリックス効



第11図 試料表面のCsのAES強度とスパッタリング収率の逆数と1/(S+1)の関係

果が強いことを意味しており、データ解釈上注意しなければならない。

一次イオン入射角依存性の結果に関しては、マトリックスが一定で故意に表面のCs濃度を変えたとき、二次イオン収率がどう変化するかを表しているとも考えることもできる。このときも、やはり二次イオン収率はスパッタリング収率、すなわちCs濃度に敏感であり、これに比例する。Wittmaackは、Bの実効二次イオン収率に関する他の研究者のデータを総括した論文(Wittmaack, 1981)で、一次イオン入射角が二次イオン収率に大きな影響を与えていると報告していることと一致する。最近ではHomma and Wittmaack (1989)の興味ある結果も得られている。

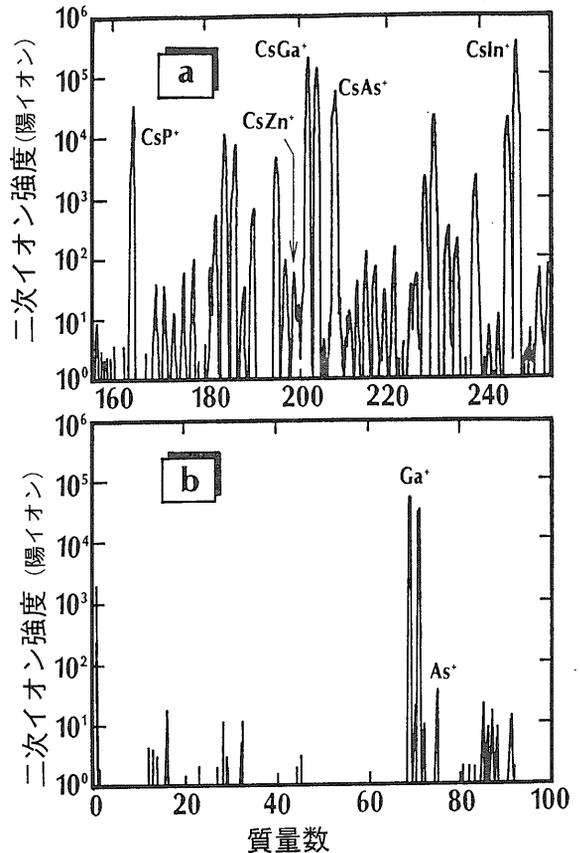
3-3. カチオニゼーション

分子イオンの生成メカニズムは、極表面でスパッタ粒子が再結合するためであると言われている(Garrison et al., 1978)が、Csイオンを衝撃している表面では試料からCs⁺が放出し、極表面で中性粒子と再結合しCsX⁺を生成していると考えられている。このCsX⁺を利用すると元素間の感度差やマトリックス効果のない分析が可能である。第12図はInGaAsPの質量スペクトルである(Magee, 1990)。CsX⁺を見ると、GaとAsの間でわずか5倍程度の感度差しかないことがわかる。

第1表 検討に用いた試料へ注入した不純物のイオン注入条件

| 元 素 | ド ー ズ 量 (ions/cm ²) | エ ネ ル ギ ー (keV) |
|------------------|------------------------------------|--------------------|
| ⁹ Be | 3 × 10 ¹⁴ | 100 |
| ¹² C | 3 × 10 ¹⁵ | 100 |
| ²⁸ Si | 3 × 10 ¹⁴ | 150 |
| ⁷⁸ Se | 3 × 10 ¹⁴ | 150 |

SIMSでは従来、目的元素が%オーダーをこえると、マトリックス効果すなわち、二次イオン強度と濃度との間に比例関係が得られなくなるため、主成分元素の定量は困難と考えられてきた。しかしこのCsX⁺を用いると、



第12図 InGaAsPのマススペクトル、図(a)がInGaAsPのGa, AsのCsX⁺のスペクトルである。Znが検出されているのは、ドーパントとして試料にドーブされているためである。比較として、図(b)にGaAsを酸素イオンを用いて正イオンを検出したスペクトルを示す。CsX⁺に比べてGaとAsの感度差が3~4桁ほど異なるのがわかる。

SIMSでも主成分元素の定量が行える可能性が出てきた。

また、通常条件ではイオン化しにくい材料、感度の低い希ガス元素においても、CsX⁺で測定することにより高感度に定量を行うことができる (Ray et al., 1988)。

4. おわりに

SIMSによる定量分析の最近の報告について述べた。これらの結果はまだ一研究者が一装置を用いて行っている例がほとんどで、系統的な研究はこれからといったところである。基本原理である二次イオン放出機構の解明に向けて、問題点を絞り込んだ実験データの蓄積、シミュレーションの技術向上など、課題は山積みである。

引用文献

- Andersen, C. A. and Hinthorne, J. R. (1973): Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ion Mass Spectra. *Anal. Chem.* 45, p.1421-1438.
- Chelgren, J. E., Katz, W., Deline, V. R., Evans Jr. C. A. Blattner, B. J. and Williams, P. (1979): Surface Cesium Concentrations in Cesium-ion-bombarded Elemental and Compound Targets. *J. Vac. Sci. Technol.* 16, p. 324-327.
- Deline, V. R., Katz, W. Evans Jr, C. A. and Williams, P. (1978): Mechanism of the SIMS matrix effect. *Appl Phys. Lett.* 33, p.832-835.
- Deng, R.-C. and Williams, P. (1989): Factors Affecting Precision and Accuracy in Quantitative Analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 61, p.1946-1948.
- Gao, Y. (1990): Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VII, edited by A. Bennighoven et al. Eds., Wiley, New York, p.155-159.
- Garrison, B. J. Winograd, N. Harrison Jr, D. E. (1978): Formation of Small Metal Clusters by Ion Bombardment of Single Crystal Surfaces. *J. Chem. Phys.* 69, p.1440-1444.
- Homma, Y. et al.: Round-Robin Gallium Arsenide Impurity Analysis. *Anal. Chem.* (印刷中)
- Homma, Y. and Wittmaack, K. (1989): Effect of Matrix Composition and Impact Angle on the Fractional Ion Yield of Be⁺ Sputtered from Oxygen-bombarded Silicon and Compound Semiconductors. *J. Appl. Phys.* 65, p.5061-5067.
- Hues, S. M. and Colton, R. J. (1989): Result of a SIMS Round Robin Sponsored by ASTM Committee E-42 on Surface Analysis. *Surf. Interface Anal.* 14, p.101-108.
- Magee, C. W. (1990): Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VII, edited by A. Bennighoven et al. Eds., Wiley, New York, p.543-546.
- Morrison, G. H. (1982): Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS III, edited by A. Bennighoven et al. Eds., Springer, Berlin, p.244.
- Ray, M. A., Baker, J. E., Loxton, C. M. and Greene, J. E. (1988): Quantitative Analysis and Depth Profiling of Rare Gases in Solids by Secondary-ion mass spectrometry Detection of (CsR)⁺ Molecular Ion (R = rare gas): *J. Vac. Sci. Technol.* A6, p.44-50.
- Schulz, K. F. and Wittmaack, K. (1976): Model Calculation of Ion Collection in the Presence of Sputtering. *Radiat. Eff.* 29, p31-40.
- Storms, H. A. Brown, K. F. and Stein, J. D. (1977): Evaluation of a Cesium Positive Ion Source for Secondary Ion Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 49, p.2023-2030.
- 鈴木他 (1990): SIMSによるIII-V族半導体中の二次イオン化率の検討. 第37回応用物理学関係連合講演会講演予稿集28 P-2G-4, p.469.
- Wilson, R. G., Btevie, F. A. and Magee, C. W. (1989): Secondary Ion Mass Spectrometry, A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis, Wiley, New York.
- Wilson, R. G. and Novak, S. W. (1988): Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VI, edited by A. Bennighoven et al. Eds., Wiley, New York, p.57-61.
- Wittmaack, K. (1981): Implications in the Use of Reactive Ion Bombardment for Secondary Ion Yield Enhancement. *Appl. Surf. Sci.* 9, p.315-334.

SUZUKI Mari and YOSHIOKA Yoshiaki (1992): Determination of Abundance of Trace Elements by Secondary Ion Mass Spectrometry.

<受付: 1991年11月8日>