

スパッタ中性粒子質量分析法(SNMS)

島村 匡¹⁾

1. はじめに

この特集に組まれている SIMS は、工業的には製品の特性評価という面で非常に広く用いられ、今やなくてはならない分析装置となっている。地質学的試料に対してもその利用が広まっているが、残念ながら日本ではまだ余り一般的とはいえない。SIMS が多用される理由は、1)分析感度が一般的によい、2)局所分析が可能である、3)二次元画像が得られる、4)深さ方向分析 (depth profiling) ができる、また地質学的試料に対しては特に、5)同位体分析ができる、等が挙げられる。この様に分析装置としてはほぼ理想に近い性能をもっているが一方定量分析を行うのが困難であるという弱点を持っている。定量性向上のため多くの努力がなされているが(本特集参照) いずれにせよ分析者の積み重ねられた経験が必要となっている。最近この弱点を克服するためにスパッタされた中性粒子を後段でイオン化し、質量分析する方法が注目されている。この方法は Sputtered Neutrals Mass Spectrometry (SNMS) と呼ばれている。

2. SNMS のイオン化過程

2-1. なぜSNMSか

SIMS に於ける二次イオンの発生過程はいくつかの理論的モデル(例えば局所熱平衡プラズマモデル)で検討されているが実態は未だ明らかではない。二次イオンのイオン化効率 (ion yield) は分析目的元素、一次イオンの種類、試料を構成する主要元素、試料中の酸素の濃度、試料の雰囲気等に著しく影響され(いわゆるマトリクス効果)これが得られたデータの解釈を難しいものにしていく。一方、一次イオンによりスパッタされた粒子のうち、イオン化されたもの(二次イオン)の割合は一般的に非常に小さく、多いものでも10%を越えない。つまりスパッタされた粒子のうち大部分は中性粒子として放出されるため、SIMS ではせっかく放出された粒子の大部分を検出しないまま逃がしてしまっている。この中性粒子

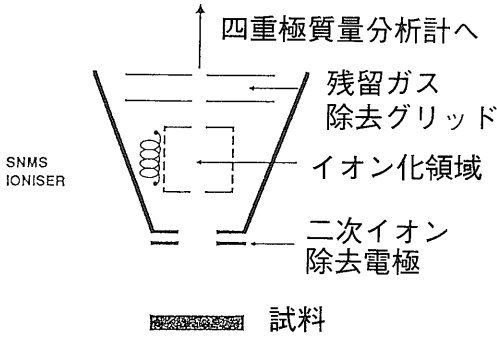
を有効にイオン化して質量分析すれば感度が向上するという発想がSNMS開発の初期にあったであろう。実際には感度を向上させることは大変困難であったが、マトリクス効果を低減するという意味では大いに進歩をもたらした。というのも一般にスパッタリングの過程のみであれば定常状態では、マトリクス効果はほとんど現れず、この効果は専ら二次イオン発生時に生ずることに依る。従ってイオン化の過程をスパッタの過程と切り離すことによりイオン化の過程をより単純にし、効率的にすることができる。このようにスパッタ中性粒子の後段でのイオン化をポストイオン化 (post ionization) といっている。スパッタ中性粒子は原子あるいは分子状態になっているので、固体内での状態の記憶を、おおむね消失している。従ってマトリクス効果は非常に小さくなり、また元素による感度のバラツキはほとんど後段のイオン化効率の差のみとなり、適当なイオン化の方法を考えればどの元素も同様な感度で測定することが可能となる。この様にSNMSを用いればSIMSで問題となる深さ方向分析における界面での感度の大幅な変化、二次元画像における境界での感度変化などによる見かけ上の濃度変化を防ぐことができ、定量的な深さ方向分析及び画像を得ることができる。

スパッタ中性粒子をイオン化する方法としては 1) 電子衝撃 2) レーザー照射 3) シンクロトロン放射光 4) イオン照射等が試されている。スパッタ中性粒子を発生させる方法もSIMSのように一次イオンを用いる場合やプラズマで発生したイオンでスパッタする場合もある。以下に各方法の概略を述べる。

2-2. 電子衝撃型

最も単純な方式を第1図に示す(Colligon et al., 1991)。この方式では一次イオンでスパッタされた中性粒子をイオン化室に導入し20~100eVに加速された熱電子によりイオン化する。発生したイオンはSIMSの時と同様なイオン光学系を通り質量分析計に導入される。イオン化室の手前に二次イオンを除く電極 (SIMS suppression)、後に残留ガスを除くグリッド (RGA suppression) がある。

1) 北里大学衛生学部: 〒228 神奈川県相模原市北里1-15-1



第1図 電子衝撃型イオン化室(Colligon et al., 1991より引用)

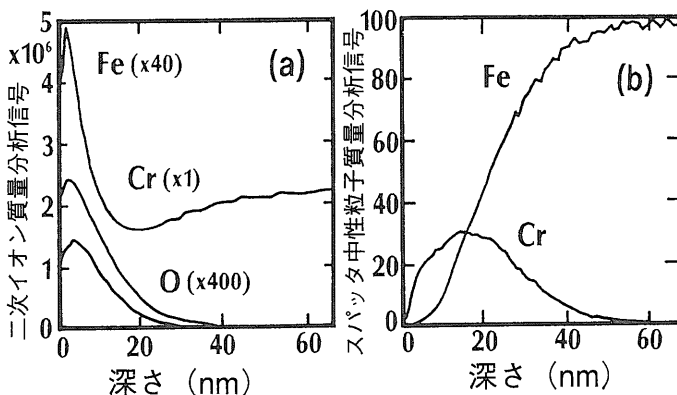
どのシステムにも共通することであるがスパッタ中性粒子をイオン化室に有効に導入することは非常に困難である。これは電気的に中性であるため電磁場によるコントロールが全く不可能であることに依る。従ってイオン化室への導入効率は専ら試料を見込む有効立体角に依って決まる。また熱電子でイオン化するので電子密度が低くイオン化効率も 10^{-4} 程度である。この様な理由に依ってこのシステムでは感度は期待するほど上がらず、むしろSIMSより一桁から二桁低い。しかしながら深さ方向分析をする場合などに非常に有効性を発揮する。第2図にその例を示す。酸化クロムをコーティングした鋼板の深さ方向分析であるが(a)がSIMSでの分析、(b)がSNMSでの分析である。SIMSでは明らかに表面の酸化膜でFeの感度が強調され、見かけ上Feの濃度が高いように見えるがSNMSのプロファイルを見るとそのような現象は全く見られない。また従来SIMSでは直接分析が非常に難しいとされているNの分析も可能である。このシステムは従来のSIMSに比較的容易に組み込むことができ、しかもイオン化室の電位がほぼ一定に保たれ

るので試料の帯電に影響されにくい(一次イオンビームは影響される)という特徴があるので、絶縁物の分析も容易である。

電子衝撃型のポストイオン化の方法としては上記の直接的な方法ではなく直流放電あるいはRF励起のプラズマで発生した電子によりスパッタ中性粒子をイオン化するものもある。このタイプはスパッタの過程をSIMSのように収束したイオンビームで行うのではなく、プラズマで発生したイオンを用いることが多い。すなわち原形はSIMSと異なる構成を持っており、SIMSの大きな特徴である二次元の画像を得ることは難しい。最も一般的なタイプはグロー放電を利用するもので(GDMS)DCプラズマで発生した Ar^+ でスパッタし、拡散した中性粒子を電子衝撃またはペニング過程でイオン化するものである。この時のArの圧力は約100Paでイオン化効率は0.1%程度とみられているが、余り明らかではない。しかしスパッタ率が速く(0.01~1 $\mu m/min$)サンプリングの量が多いので結果としての感度はよく、ng/g($10^{-9}g/g$)レベル以下の定量がほぼ全元素にわたって可能である。深さ方向分解能はスパッタ速度と放電室内での中性粒子の滞留時間との関係及びエッジ効果によりSIMSほど高くない。DCプラズマを用いる関係上試料は導電性のものに限られるが、絶縁性の試料も種々の工夫で場合により可能である。第1表に筆者らが分析した鉄隕石の例を示す。主要成分から極微量成分まで一回の分析プロセスではほぼ全元素分析ができる。

更にガスの圧力を0.1Paにまで下げRFを用いて励起しプラズマを得る方法がある(Jede et al., 1988)。この時の電子密度は 10^{10} ~ $10^{11}/cm^3$ 、エネルギーは10eV以上となりイオン化効率は1%にも及ぶ。この方法の利点はイオン化効率が高いことと共にスパッタ中性粒子と残留ガスあるいはプラズマガスとの運動エネルギーの差を利用して、バックグラウンドとなる Ar^+ 、 CO^+ 、 OH^+ 、 N^+ あるいは CH^+ といった妨害イオンを取り除くことができ、スペクトルが非常に単純になることである。第3図にその一例を示す。(a)が残留ガス、プラズマガスを除く前、(b)が除いた後で、試料からの信号(Fe, Ni, Cr, Moなど)の強度は変化せず Ar^+ 、 OH^+ などが大幅に低減しているのが良く分かる。またRFプラズマであるので絶縁物の分析も可能である。この装置は別にイオン銃を持ち、SIMSとしての機能も持っている。

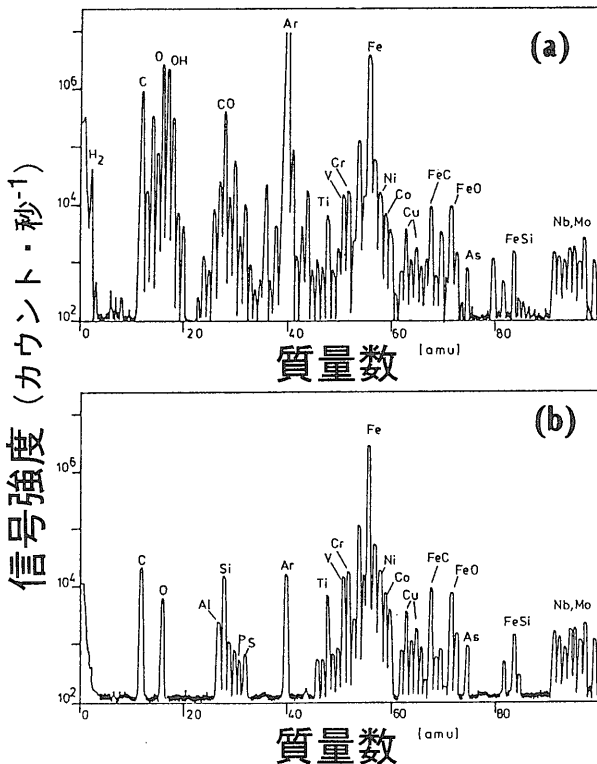
一方Katoら(Kato et al., 1988)は同じ電子衝撃型のポストイオン化ではあるが、全



第2図 酸化クロムコート鋼板の深さ方向分析 (a) SIMS, (b) SNMS (Colligon et al., 1991より引用)

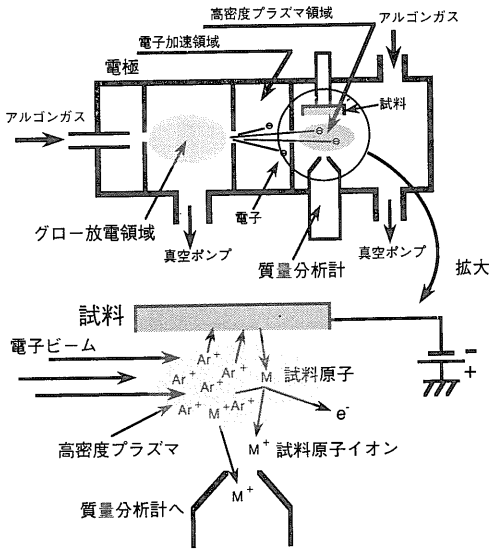
第1表 GDMS による鉄隕石の分析. 括弧内は IBR.: ion beam ratio, Fe+Co+Ni=1 とした相対値 (同位体組成補正後)
RSF: relative sensitivity factor, IBR/Conc(g/g)=RSF

Meteorites	Y791694	Gibeon	RSF	Meteorites	Y791694	Gibeon	RSF*
Elements	Conc. (g/g)	Conc. (g/g)		Elements	Conc. (g/g)	Conc. (g/g)	
B	2.3E-9	<1.6E-11	0.94	Ru	5.3E-7	4.4E-6	1.8
C	3.2E-4	5.2E-7	0.16	Rh	2.9E-7	1.1E-6	0.66
O	3.2E-5	2.2E-7	0.013	Pd	1.4E-5	3.7E-6	0.3
Mg	2.3E-6	<2.0E-10	0.71	Ag	2.5E-7	<8.6E-10	0.28
Al	2.4E-7	2.4E-8	0.98	In	1.2E-7	—	0.5
Si	3.8E-8	1.1E-7	0.48	Sn	9.0E-5	7.7E-9	0.56
P	9.0E-4	3.5E-4	0.25	Sb	2.4E-6	<7.3E-10	0.15
S	1.3E-6	2.4E-6	0.41	Te	5.6E-7	<1.6E-9	0.25
Sc	1.9E-10	6.5E-11	2.0	La	<8.0E-11	<2.2E-11	2.5
V	1.4E-9	3.7E-7	2.3	Ce	<3.5E-10	<6.5E-11	2.6
Cr	4.4E-7	3.0E-4	0.57	Pr	<6.0E-11	<1.2E-11	2.5
Fe	6.3E-1	9.2E-1	1.0	Hf	<5.3E-10	<1.4E-9	0.3
Co	5.2E-3	4.1E-3	1.0	W	1.8E-7	5.6E-7	0.48
Ni	3.4E-1	7.5E-2	0.68	Re	4.3E-8	3.7E-7	0.6
Cu	2.2E-3	1.6E-4	0.13	Os	2.2E-7	2.8E-6	0.4
Zn	3.8E-5	1.1E-7	0.16	Ir	2.0E-7	2.2E-6	0.55
Ga	2.1E-5	1.9E-6	0.28	Pt	5.2E-7	4.4E-6	0.36
Ge	3.6E-5	8.9E-8	0.36	Au	2.0E-6	7.6E-7	0.29
As	1.6E-5	2.6E-6	0.12	Pb	8.6E-7	<2.2E-10	0.43
Se	7.2E-7	5.7E-9	0.35	Bi	2.8E-8	<2.0E-10	0.25



く別の方式を考案した. 第4図にその概略を示す. まず電子源にグロー放電プラズマを用い, そこから引出した大電流の電子ビーム (数アンペアのオーダー) を100eV程度に加速し, この電子ビームにより別のプラズマを誘起させる, このプラズマ中の低エネルギーイオン (100eV以下) により試料をスパッタさせる. この時のガスの圧力は約0.2Paである. スパッタ中性粒子は拡散し前述の電子ビームによりイオン化される. この場合電子密度が 10^{13}cm^{-3} と極めて高く, また電子エネルギーもイオン化断面積の大きい100eV付近の成分を多量に含むので, 中性粒子を非常に有効 (20%) にイオン化できる. またスパッタが低エネルギーで進行するため試料のダメージが少なくスパッタ率が速いにもかかわらず分解能のよい深さ方向分析が得られる. 第5図にその例を示す. Katoら (Kato et al., 1988) によれば深さ分解能は1.4nmに達するという. この方式に依ればイオン化効率が非常によいので感度が大幅に向上する可能性があり今後の開発が期待される. 彼らはこの方式を

第3図 鋼材試料のSNMSスペクトル 2keV 280μAの一次イオンでスパッタ (a)残留ガス, プラズマガス除去前 (b)除去後 (Jede et al., 1988より引用)

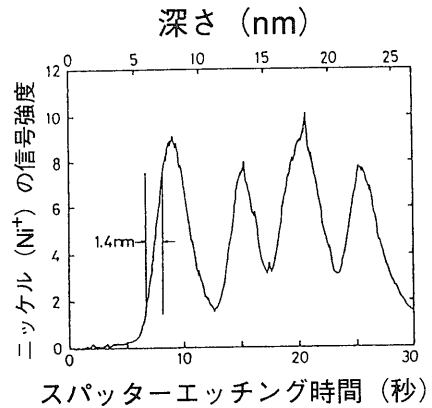


第4図 SMART 型イオン源 (Kato et al., 1988より引用)

SNART (Sputtered Neutral Analysis, Riken Type) と呼んでいる。

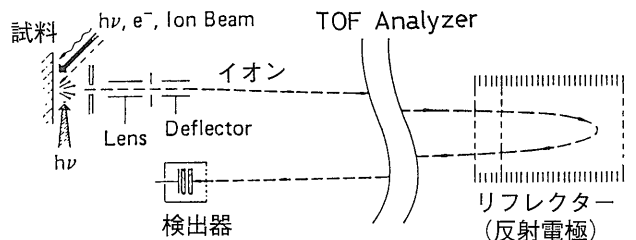
2-3. レーザー照射

現在最も精力的に開発が進められているのがこの方式である。これは中性粒子に光を当て、光励起に依ってイオン化をさせようというものである。イオン化効率を上げるために光子密度の高いレーザーを用いるのが普通である。この方式は大別して非共鳴型と共鳴型とに分けられる。非共鳴型というのは、基底状態にある中性粒子に一個または多数個の光子を吸収させイオン化する方法である。一個の光子でイオン化するためには、真空紫外のレーザー (例えば118nm, E=10.5eV) が必要である。非共鳴多光子吸収でイオン化させる場合いわゆる仮想準位 (virtual state) を經由してイオン化するため、極短時間 (10^{-15} sec 以内) に二個以上の光子を吸収しなければならない。すなわち光子のフラックスとして 10^{20} photons/cm². sec 以上の光源が必要である。従って用いられるレーザーはパルス光で、しかも光子のエネルギーの高いエキシマレーザーが使われることが多い。イオン化がパルス状になされるので、必然的に質量分析計も飛行時間型 (Time of Flight, ToF) が使われることが多い。第6図に Becker らの方法の概念図を示す (Becker et al., 1984)。スパッタ源はイオンビーム、レーザー、電子線など原理的には何でも良い。図の左下からイオン化用のレーザーを照射し、生じたイオンを TOF 質量分析計に導入する。この方法によるとほぼ全元素が陽イオンで分析



第5図 Cr-Ni 8層試料での Ni の深さ方向分析. 16~84%レベルでの深さ分解能は 1.4 nm (Kato et al., 1988 より引用)

できる。またレーザーが照射された領域でのイオン化の効率は極めてよく90%以上の中性粒子がイオン化されているものと考えられている。しかしレーザー照射を受ける中性粒子はスパッタされた後ある領域に拡散しておりレーザー照射を受ける領域と拡散領域との比はかなり小さい。すなわち光子密度を上げるためにレーザーを絞ると照射領域がせばまり、照射領域を広げようとすると光子密度が下がるというジレンマに陥る。このような理由で中性粒子のイオン化効率は0.1%~1%の範囲である。またレーザーの発光時間は10nsのオーダーであり繰り返し周波数は1kHz以下である。従って単位時間に得られるイオンの量はSIMSのように、連続して得る場合の 10^{-5} 以下になってしまう。もっとも飛行時間型の質量分析計の場合には全質量範囲が常に検出できるので多元素同時分析の時は、この点は2桁以上回復できる。以上のように非共鳴型多光子イオン化法では、感度の点ではSIMSを越えるところまではいっていないが、定量性の向上という意味ではやはり大幅な進歩がみられる。第2表に林ら (林ら, 1990) の得た Cu の標準試料についての



第6図 非共鳴型レーザーイオン化SNMS (SALI Surface Analysis by Laser Ionization) (Becker et al., 1984より引用)

第2表 二次イオン信号と非共鳴型レーザーによるポストイオン化信号の定量性比較 (林, 1990より引用)

元 素	濃度(C)	二 次 イ オ ン		ポ ス ト イ オ ン 化	
	atom ppm	信号強度 (A)	A/C	信号強度 (B)	B/C
¹⁰⁷ Ag	51	51	1	51	1
¹²³ Sb	9	18	2	5.4	0.6
¹⁹⁷ Au	11	1.8	0.16	5.8	0.53
²⁰⁶ Pb	6	1800	300	13.6	2.3
³⁰⁹ Bi	4	6.3	1.6	3.2	0.8

分析データを示す。NIST-C1252についてピーク強度比を通常のSIMSで得られた値とポストイオン化で得られた値について、¹⁰⁷Agの強度を51ppmと規格化した値で示す。レーザーはKrF(248nm, 5.0eV, 100mJ)エキシマレーザーである。SIMSではピーク強度比が化学定量値に比べて元素間で大幅に変動するのに対して、ポストイオン化では変動幅ははるかに小さい。また一光子イオン化の方法では有機物を余り破壊しないでイオン化することができるので、有機化合物、高分子材料への応用も急速に広がるものと思われる。

一方共鳴型というのは特定の元素の励起準位と同じエネルギーの光子を基底状態の中性粒子に当て、共鳴吸収させ励起する。次に励起状態の中性粒子に次の光子(2個以上のこともある)を吸収させイオン化する。共鳴吸収の断面積は大きく、またその準位の寿命も長い(～10⁻⁸sec)ので、ある特定元素をきわめて能率よくイオン化させることができる。すなわち光子密度は非共鳴に比べてはるかに少なく済む。このことは照射領域を広げられるということで、径数mmの円筒領域を照射することができる。結果としていわゆる有効収率(イオン化効率ではない)は20%にも及ぶ(Arlinghaus et al., 1989)。また特定元素のみをイオン化できるので分子イオン、同重体等の妨害を除ける、などの特徴があり大変有望な方法である。しかしながら複数の元素を測定するには波長可変の色素レーザーを用いる必要があり、しかも多数元素をカバーするためには更に複数のビームラインを要するので装置が大がかりとなる。また当然のことながらサーベイ分析には向かない。第7図にArlinghausら(Arlinghaus et al., 1989)の装置の概念図を示す。彼らの装置では、スパッタまたはアブレーション用に、イオン銃とレーザーを持っている。地質学試料の応用では同重体の妨害を受けないということで、Re-Osの同位体比、あるいは隕石試料中のヒポナイトのTi, Caの同位体比の測定などにも試されている。

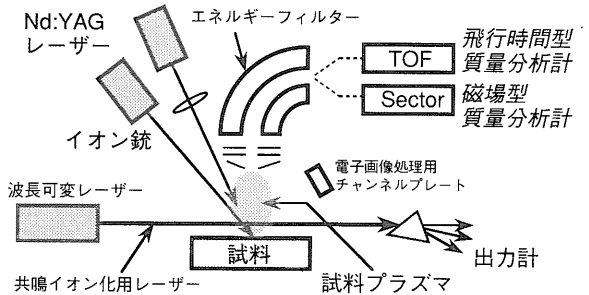
2-3. シンクロトロン放射光

この方法はイオン化にレーザー照射と同様に光子を用いるものである。シンクロトロン放射光ではエネルギーの高いX線が得られるのでイオン化を一光子で行える。尾嶋ら(尾嶋ら, 1991)は高エネルギー物理研究所放射光実験施設を用い放射光による光イオン化の過程を確認している。この時の光子数はいろいろな仮定のもとに5×10¹⁴ photons/secと推定している。今のところ実用化の段階にまでは達していないが、現在の技術でも光束を4～5桁上げることが可能であるとしている。

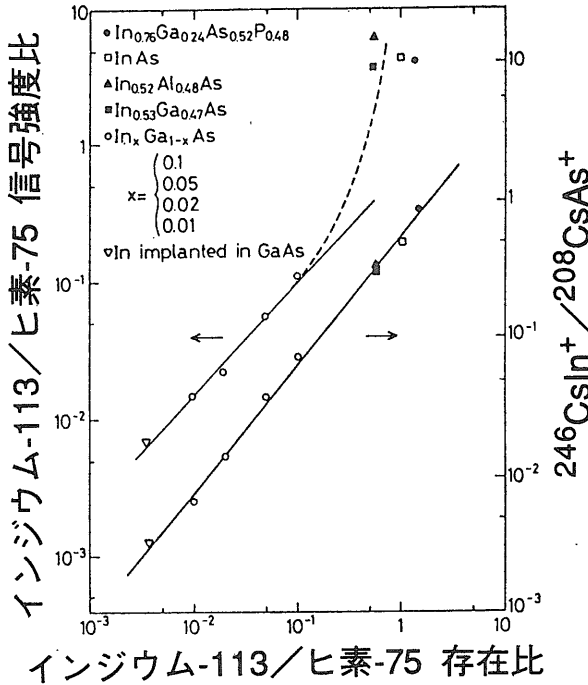
2-4. イオン照射

これはイオンビームなどでスパッタした中性粒子を更にイオンビームでイオン化するものである。ポストイオン化のためのイオンビームは別に用意する場合もあるし、一次イオンをそのまま用いる場合もある。一次イオンを使用する場合は中性粒子が加速電場内でイオン化されその後受け取るエネルギーと、二次イオンの受け取るエネルギーの差を利用して(エネルギーフィルターを用いる)スパッタ中性粒子を区別している(Migeon et al., 1990)。この方法は取り込むイオンのエネルギーを選別するのみで簡単にSNMSとSIMSのモードを切り替えられ、極めて簡便な方法である。しかしながら拡散した中性粒子の雲にイオンビームを照射するためイオン化の効率は上がらず感度を余り期待することはできない。

一方原理的にはかなり異なるが、カチオン化(cationize)という方法がある。これは一次イオンとしてCs⁺を用い試料を照射する。一定時間の後には打ち込まれたCsはイオン照射で再び二次イオンとして放出され一次Cs⁺と二次Cs⁺がほぼ平衡状態に達する。Csはイオン化ポテンシャルが3.89eVと非常に低いので殆ど全部がイオンとして放出される。このCs⁺がスパッタ中性粒子Xと結合し、CsX⁺というイオンを形成する。この過程を



第7図 共鳴型レーザーイオン化SNMS (SI, LARIS: Sputter Initiated, Laser Atomization, Resonance Ionization Spectroscopy) (Arlinghaus et al., 1989より引用)



第8図 セシウムカチオン化を用いた定量分析 In と As の濃度比 C_{In}/C_{As} に対する分子イオン強度比 $^{246}CsIn^+ / ^{208}CsAs^+$ 及び原子イオン強度比 $^{113}In^+ / ^{76}As^+$ (Gao, 1988より引用)

カチオン化といっている。結合の過程は原子化した状態で行われるので固体表面で起こるマトリクス効果は除かれる。Gao (Gao, 1988) は InAs, $In_xGa_{1-x}As$ などを用い、 $CsIn^+ / CsAs^+$ の比が広い濃度範囲で直線性を持つことを示した。第8図にその結果を示す。図より通常のSIMS法による In^+ / As^+ 直接の測定では直線性が悪いことが分かる。この方法に依れば従来のCs銃を持つ装置であれば原理的にカチオン化によるSNMSが可能であり極めて簡便な方法として注目される。

3. むすび

以上述べたようにSNMSはスパッタの方式、イオン化の方式により一長一短があり、それぞれに問題を抱えながらも急速に発展しつつある。SIMSに比べて飛躍的に定量性が増したことはすでに実証済みで、今後は感度がどれほど得られるか、面分解能がどれほど得られるか(特にプラズマを用いた電子衝撃型)が重要な開発のポイントであろう。

最後に本稿ではイオン化効率を性能の一つのパラメーターとして記述したが、実際の感度を支配するのは、イオンレンズ系、質量分析計、検出系、その他、の効率

を含めた全系での効率(有効効率, useful yield)であり、イオン化効率が例え良くても必ずしも感度が良くなるものではないことも強調したい。またパルスレーザーを用いる場合には有効効率が良くても測定時間を考慮すると必ずしも実際的でない場合も起こり得る。今後この様な点も次々と解決されて行くことを期待したい。

参考文献

Arlinghaus, H. F., Thonnard, N. and Schmitt, H. W. (1989): Ultratrace element microcharacterization of surfaces and solids with SIRIS, Microbeam Analysis, Rutssel, P. E. ed., pp.180-185.
 Becker, C.H. and Gillen, K.T. (1984): Surface analysis by nonresonant multiphoton ionization of desorbed or sputtered species, Anal. Chem. **56**, 1671-1674.
 Colligon, J. S., Kheyandish, H., Walls, J.M. and Wolstenholms, J. (1991): Quantitative secondary neutral mass spectroscopy of thin films, Thin Solid Films, **200**, 293-300.
 Gao, Y. (1988): A new secondary ion mass spectrometry technique for III-V semiconductor compounds using molecular ions CsM^+ , J. Appl. Phys., **64**, 3760-3762.
 林 俊一, 橋口栄弘 (1990): 非共鳴多光子吸収イオン化SIMSによる定量分析の可能性, 理研シンポジウム要旨集, スパッタ中性粒子のポストイオン化技術 **1**, 36-41.
 Jede, R., Peters, H., Dunnebie, G., Ganschow, O., Kaiser, U. and Seifert, K. (1988): Quantitative depth profile and bulk analysis with high dynamic range by electron gas sputtered neutral mass spectrometry, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 2271-2279.
 Kato, S., Hamagaki, M., Hara, T., Aoragi, K., and Namba, S. (1988): A sputtered neutral mass spectrometer with high current, low energy ion bombardment, Nucl. Instr. Methods in Phys. Res., **B35**, 550-554.
 Migeon, H. N. and Schuhmacher, M. (1990): Cameca IMS 4f: A magnetic sector SIMS for SNMS analysis. 理研シンポジウム要旨集, スパッタ中性粒子のポストイオン化技術 **1**, 51-57.
 尾嶋正治, 前山 智 (1991): 放射光を用いたSNMS, 真空, **34**, 493-498.

SHIMAMURA Tadashi (1992): Sputtered Neutrals Mass Spectrometry (SNMS)

<受付: 1991年11月8日>