

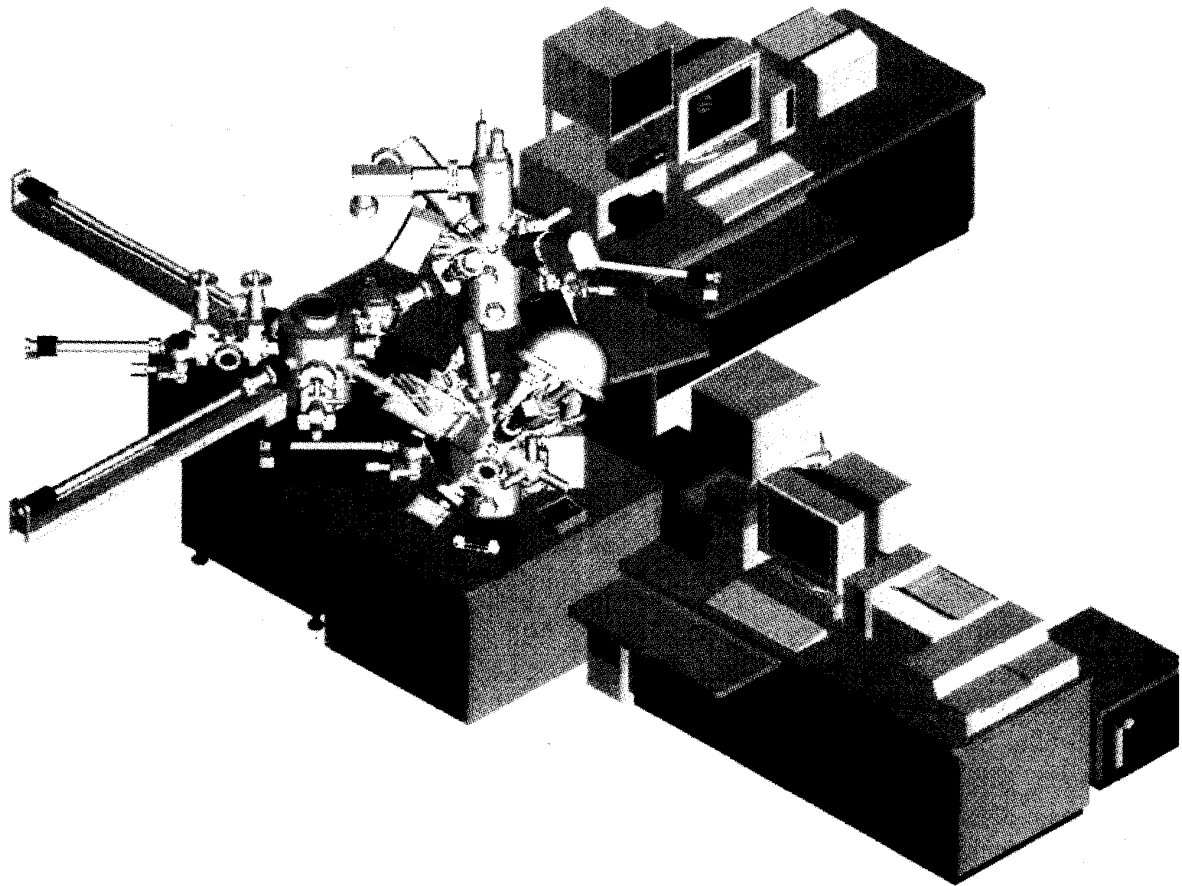
多機能型素材分析装置

著者	佐藤 史生, 安田 文子, 井上 博文
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	50
号	1/2
ページ	128-148
発行年	1994-12
URL	http://hdl.handle.net/10097/33949

多機能型素材分析装置

佐藤 史生*, 安田 文子*, 井上 博文*

Multifunctional Surface Analysis Instrument.
By Toshio SATO, Ayako YASUDA and Hirobumi INOUE



1. はじめに

素材の表面近傍における組成ならびに形態の評価を迅速かつ正確に実施するためには、表面の凹凸形状や細孔の分布、表面全体の組成分布や原子の配列、微小部分の不純物の種類、金属と酸化物など状態の区別、微小部分での深さ方向における組成分布、同位体の区別や極表面の情報などが必要となる。

これらの分析要求を満たす装置として、このほど本研究所に多機能型素材分析装置 (MSAI: Multifunctional Surface Analysis Instrument) が導入された。本装置は、素材粒子の結合状態を分析する光電子分光分析システム、微小部分や極表面の元素分析を行う走査型オージェ電子分光分析システム、微量元素分析や表面から深さ方向の組成分析を行う二次イオン質量分析システム、

平成6年10月1日受理

* 東北大学素材工学研究所

様々な試料の表面改質を行なう試料予備処理システム，それに各システム間を超高真空を維持したまま試料を搬送させる複合分析連結システムを装備した多機能の分析装置である．分析目的により各システムの機能を重ね合せ，金属，半導体，セラミックスなどの素材に対し多面からその存在形態を評価できる画期的な装置として期待される．

本稿では，本装置の構成，各システムの原理や得られる知見，利用上での留意点，またいくつかの分析例について紹介する．

2. 装置の構成

装置は，①光電子分光分析 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) システム，②走査型オージェ電子分光分析 SAM(Scanning Auger Microscope) システム，③二次イオン質量分析 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) システム，④試料予備処理システム，⑤複合分析連結システムに大きく分けられる．

Fig. 1 に装置の配置図を示す．XPS システムと SAM システムは同一チャンバーで複合され

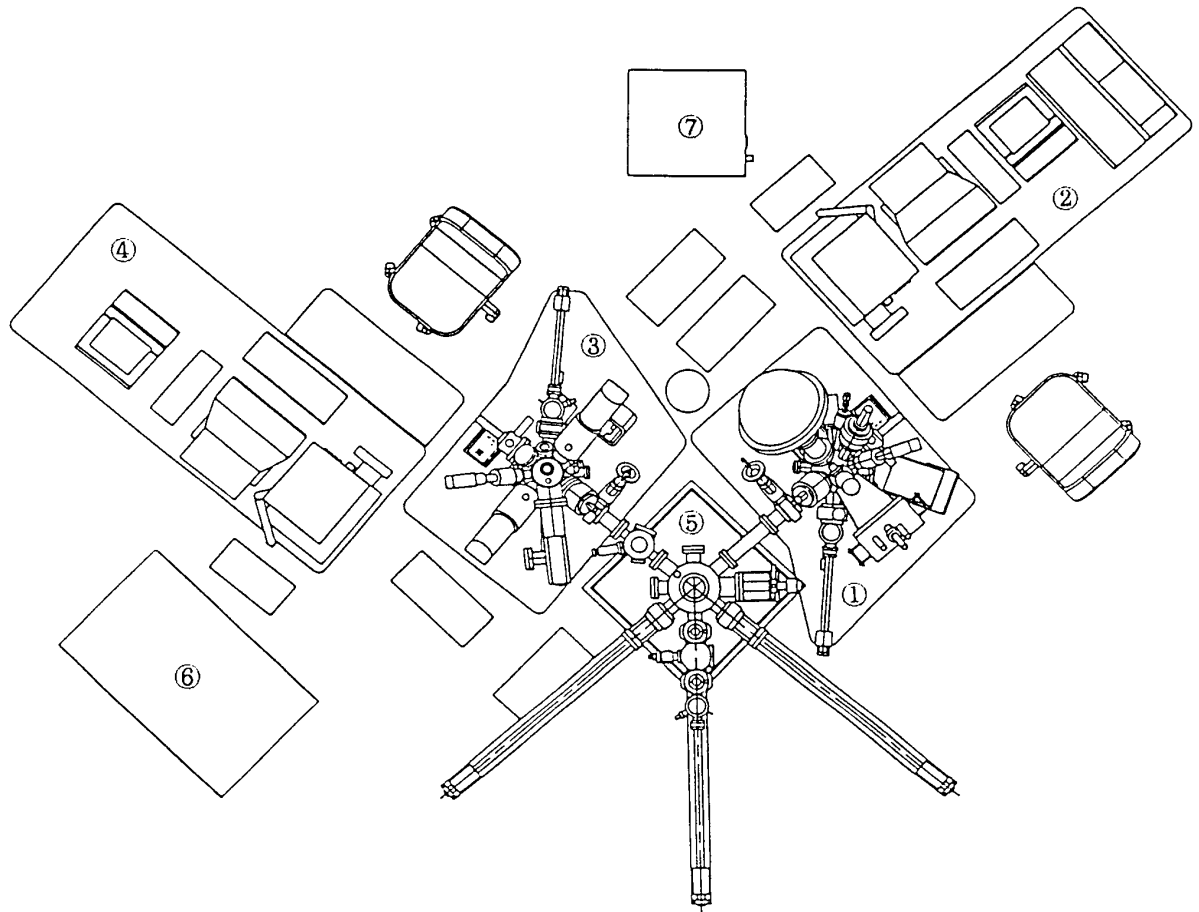


Fig. 1 Schematic diagram of multifunctional surface analysis instrument.

- ① XPS・SAM system
- ② XPS・SAM system console
- ③ SIMS system console
- ④ SIMS system console
- ⑤ Sample treatment system
- ⑥ Sample treatment system console
- ⑦ Cooling system

ており, またシステム制御部およびデータ処理部も同一のコンソールである. SIMS システムは, 分析に際してのチャンバー内汚染が著しいことから個別のチャンバーを有し, また単独の制御部およびデータ処理部となっている. 試料予備処理システムには6種(排気, 加熱, 反応, 破断, 蒸着, スパッタエッチング)の機能をもった機構を装備し, 複合分析連結システムには XPS・SAM システム, SIMS システム, 試料予備処理システムの各チャンバー間を連結および遮断する機構, および自動試料搬送機構(アクチュエータ)が装備され高真空度下においてチャンバー間の試料移動を可能にしていることが本装置の大きな特徴である.

また, 本装置では, 各分析システムにおいて, 残留ガスによる試料面汚染防止, 光電子やオージェ電子の平均自由行程を高める観点からチャンバー内の高真空度を得ることが極めて重要な装置要因であり, また試料予備処理システムにおいても超高真空を保持したままでの処理機能を果たすためにも同様な高い真空度が求められている. このため, 各システムには分子ターボポンプ, イオンポンプおよびチタンサブリメーションポンプが装備され, 目標とされる 10^{-7} Pa 以上の真空度を得ている.

また超高真空を得るためには各チャンバーをはじめ装置内壁に吸着しているガス成分の脱離処理としてベーキングを必要とされるが, 装置では, X線モノクロメータを含む全系を 150°C にてベーキング処理を行うことができる.

試料の装入口は, 各システムごとに設置されており, またシステム間には遮蔽バルブが設けられていることから, システムごとの単独操作も可能となっている.

3. XPS システム

XPS*) は, 電子分光法を利用した化学分析で, 代表的な表面分析法のひとつである. X線を物質に照射した時に放出される光電子の運動エネルギーを測定し, 表面を構成する原子や分子についてその化学結合状態に関する情報を得ることができる.

3.1 XPS の原理と特徴

すぐれた単色性をもつ $\text{MgK}\alpha$ や $\text{AlK}\alpha$ の軟X線を超高真空中 ($<10^{-7}$ Pa) にて試料表面に照射した時, 光電効果によって光電子が放出される. XPS ではその光電子の運動エネルギーをエネルギーアナライザを用いて測定する. 物質に固有な電子の結合エネルギー準位を調べることにより, 物質表面の原子の結合状態(化学状態)や電荷の分布など, 電子の状態について情報を得ることができる.

光電効果による電子放出の模式図を Fig. 2 に示す. 照射するX線の固有エネルギー値を $h\nu$, 軌道電子の結合エネルギーを E_b , この電子が物質の表面より放出された時の運動エネルギーを E_k としたときの関係は(1)式で表わされる.

$$E_k = h\nu - E_b \quad (1)$$

照射X線として通常, 自然幅の狭い $\text{MgK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$ などが用いられ, $h\nu$ が一定のとき, E_k をエネルギーアナライザで測定することにより E_b が求められる.

物質内部で発生した光電子のエネルギーは, せいぜい 1500eV 以下なので光電子が物質表面まですすむ間に消滅する確率が非常に大きく, 極表面の数 nm 程度から発生したものしか観測されない. したがって, XPS は物質の表面の状態分析に有用な表面分析法といえる. 通常は数 mm^2

*) ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ばれる.

のマクロな表面の平均的な測定が行われるが、照射X線源の集光や、信号検出面積の限定、またアナライザ前段の静電入射レンズの作用により微小領域 (50~200 $\mu\text{m}\phi$) の測定が可能になった。本装置では、信号検出面積の限定方式により最小測定領域は30 $\mu\text{m}\phi$ である。XPSのエネルギーアナライザは、電子状態の情報をより高分解能で測定するために静電半球型が多く使用され、分光された光電子の検出にはより高い感度を得るためにマルチチャンネルディテクタが採用されている。本装置では16チャンネルのディテクタを装備している。イオンエッチング法との組合せにより、深さ方向の組成分布評価や界面の結合状態に関する情報も得られる。

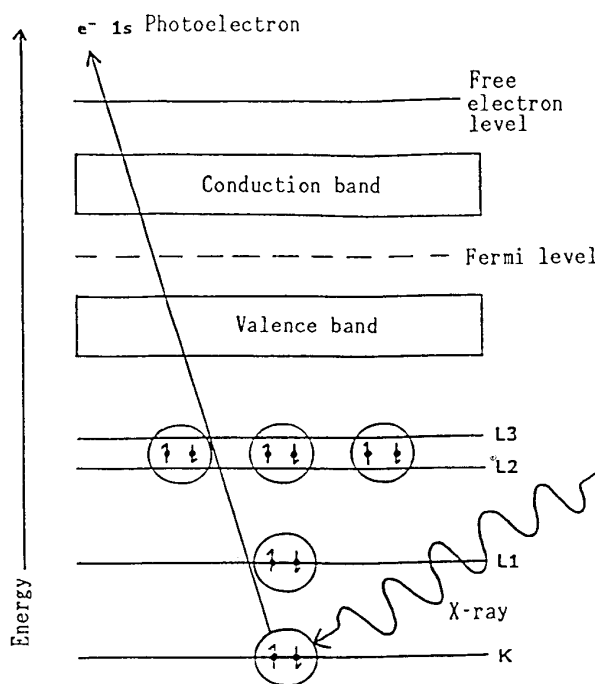


Fig. 2 Photoelectron emission process caused by photoelectric effect.

3. 2 XPS・SAM 分析部の構成

先に述べたように、XPS システムと SAM システムは同一のチャンバーであり、同一のエネルギーアナライザとエネルギー検出器を共通とした構成となっていることから、ここでは両システムの構成について合わせて記す。

システム構成は、大別してプローブであるX線源と電子銃、試料ステージ、エネルギーアナライザ、エネルギー検出器、システム制御およびデータ処理部からなっている。Fig. 3にXPS・SAM システム分析部の概略図を示す。

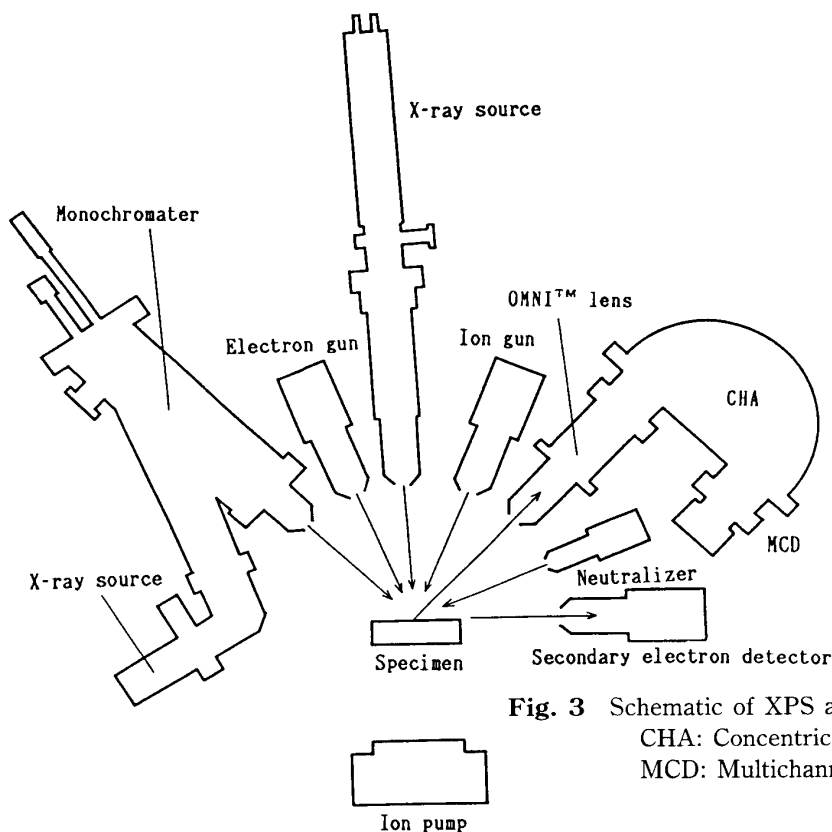


Fig. 3 Schematic of XPS and SAM system.
CHA: Concentric hemispherical energy analyzer
MCD: Multichannel detector

3. 2. 1 X 線 源

XPS には単色 X 線源が必要とされる。単色 X 線源としては X 線回折法に用いられている $\text{CuK}\alpha$ 線 (8055eV) がよく知られているが、エネルギーが高すぎることもおよび自然幅が 2.5eV と広すぎるために XPS には適さない。このため XPS の X 線源としては、適当なエネルギーや自然幅を有している $\text{MgK}\alpha$ 線 (1242.6eV, 自然幅 0.7eV) や $\text{AlK}\alpha$ 線 (1486.6eV, 自然幅 0.85eV) などの特性 X 線が用いられる。

本装置においては、 Mg/Al デュアルアノード式で、最大励起電圧は 15kV, 最大出力は 400W/Mg, 400W/Al である。タングステンフィラメントとその外側の収束シールドには $-10 \sim -20\text{kV}$ 程度の電圧が印加されており、アースポテンシャルの陽極にむかって熱陰極からでた熱電子が加速される。このときの電子電流は数 10mA にもなるので、陽極は水で強制冷却される。

$\text{MgK}\alpha$ や $\text{AlK}\alpha$ 線などの軟 X 線はすぐれた単色性をもっているが、固有の自然幅を有しているほか、サテライト ($\text{K}\alpha_{3,4}$, $\text{K}\beta$ 線などによる励起) や、白色 (連続) X 線も完全には除去されていない。

本装置には、X 線を単色化し高分解能を得るために湾曲結晶 (トロイダル型 SiO_2) を用いた X 線モノクロメータ (X 線源 $\text{AlK}\alpha$, 最大励起電圧 12kV 以上, 最大出力 400W 以上, Ag ピークの S/B は 50/1 以上) が備えられている。

3. 2. 2 エネルギーアナライザ

Fig. 4 に光電子取込みレンズを備えたエネルギーアナライザの概略図を示す。光電子取込みレンズには、二段収斂型の OMNI フォーカス静電レンズを採用し、光電子の取込み角に応じてエネルギーアナライザへの適正なエネルギー調整をはかる。また、レンズの中間に位置するアパーチャは可変式で、分析領域をアパーチャ 30, 120, 400, 800 $\mu\text{m}\phi$, 800 μm スリットで選択設定できる。

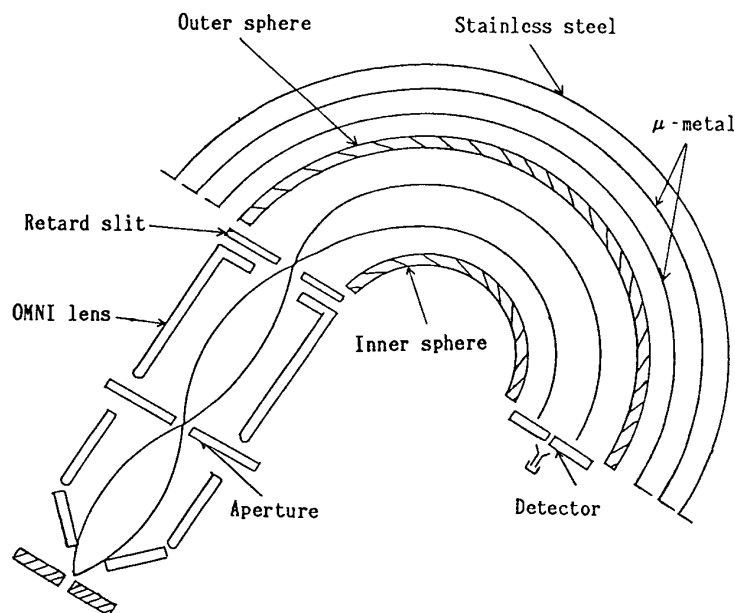


Fig. 4 The concentric hemispherical energy analyzer.

本装置のエネルギーアナライザは静電同心半球型分析器CHA(Concentric Hemispherical Analyzer)である。^{*} 180°静電半球型で、外側と内側の二つの半球の間に電位差をもたせ入射光電子の運動エネルギーを掃引させて検出器に導く。測定エネルギー範囲は0~3000eV以上、パスエネルギー範囲は0~200eVの仕様となっている。

3. 2. 3 エネルギー検出器

エネルギー検出器は、MCD(Multichannel Detector)と呼ばれ、本装置では16チャンネルを採用している。

Fig. 5にその原理図を示す。小さな(数 $10\mu\text{m}\phi$)チャンネルのひとつひとつがチャンネルトロンのように増幅効果をもっていて二次電子増倍管の役割を担い、それを二枚重ねて電圧をかけている。最終段に16チャンネルのコレクターを備え、これがMCDの名の由来と、高感度の要因となっている。本装置では、最大カウントレートが80Mcps以上で、スペクトルの取得方式としてスキャン、アンスキャンの2つのモードを有している。

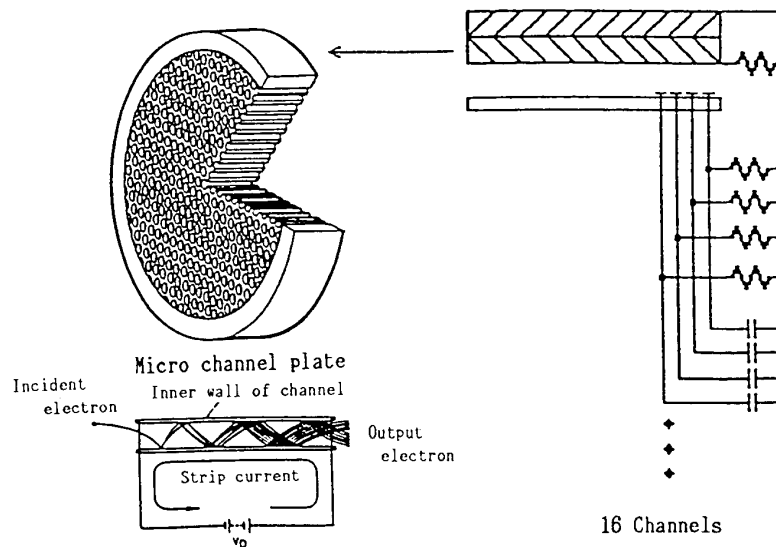


Fig. 5 Schematic of multichannel electron detector.

3. 2. 4 電子銃

SAMシステムにおける電子銃は、微小領域の分析を目的とすることから LaB_6 ヘアピン型のフィラメントを使用し、最小ビーム径を100nm以下に保証している。最大加速電圧は10kVである。

3. 2. 5 イオン銃

XPSおよびSAMにおいては、試料表面の吸着物や被膜の除去および深さ方向分析のためにイオンスパッタエッチングを行うのが一般的である。これに用いられるイオン銃は、イオン源を Ar^+ とした差動排気型を採用している。最大加速電圧5kV、最小ビーム径 $250\mu\text{m}\phi$ 以下、最大

*) 別名、球面偏向分析器SCA(Spherical Capacitor Analyzer)とも呼ばれる。

ラスター範囲 10mm×10mm で, 最大スパッタ速度は 60nm/min(SiO₂) 以上の仕様となっている.

3. 2. 6 ニュートライザー

絶縁物分析に際しての帯電防止装置として, 電子線ラスター方式のニュートライザーを備えている. 最大加速電圧 10V, 最大ビーム電流 2 μ A/1.5eV の仕様である.

3. 2. 7 二次電子検出器

本装置には, 試料表面の形状を観察するため, 電子線照射により放出される二次電子信号をチャンネルトロン電子増倍管により増幅して CRT に二次電子像 (SEM 像) を映し出す二次電子検出器 SED (Secondary Electron Detector) が備えられている.

3. 2. 8 試料装入口と試料ステージ

試料装入部とチャンバーとの間は自動的に制御されるバルブで仕切られ, 試料の出し入れは試料装入部に乾燥窒素を導入して行われる. また, 試料装入部はターボ分子ポンプによる試料予備排気の役割も持っている. 試料は溝のある試料台に取り付けられ, 装入棒の先端のフォークで支えられチャンバー内試料ステージに送られセットされる. 装入試料サイズは 15mm ϕ ×5mm 以下を標準としているが, 60mm ϕ の試料ホルダーも備えられ大きな試料や多数個の試料の装入が可能である. サンプルマニピュレータによる試料ステージの移動範囲は, X 軸: +10mm, -25mm, Y 軸: \pm 12.5mm, Z 軸: \pm 12.5mm, 傾斜角: 25mm ϕ ホルダーの場合 0~90°, 60mm ϕ ホルダーの場合 30~90°, 回転: 0~360° である.

なお, 分析チャンバー, エネルギーアナライザおよび光電子の通路にあたる部分は, ミューメタルにより磁気シールドが施されている.

3. 2. 9 システム制御およびデータ処理部

コンピュータは, 32bit のワークステーションで内部メモリが 16MB, 外部メモリはハードディスク 420MB, フロッピーディスク 1.4MB, カートリッジテープ 60MB, 外部出力はレーザープリンタおよびカラーペイントプリンタである. また, イーサネット・インターフェイスを介してネットワーク (共通データ処理環境ネットワークなど) に接続が可能である.

入力方式は, 完全対話方式, メニュー選択方式, マウス入力方式で測定条件設定や処理制御などが行われる. データ取込みとしては, サーベイ, マルチプレックス, 深さ方向分析, 角度分解分析, 線分析, 面分析, マルチポイント分析などができる. データ処理としては, 平滑化, 微分, 拡大・縮小, 規格化, 加算・減算, バックグラウンド除去, デコンボリューション, サテライトピーク除去, カーブフィッティング, 定量計算, 自動定性, 自動最小自乗適合法, 因子分析, アノテーション, モンタージュ表示, ケミカルイメージングなどが可能である.

3. 3 XPS スペクトルの解釈

Fig. 6 に Ag の XPS サーベイスpekトルを示す.*¹⁾ この図において, 低い運動エネルギー (高結合エネルギー) 側でバックグラウンドが高く, さらに高いピークの低運動エネルギー側でステップ状にバックグラウンドが増加している. このバックグラウンドの発生は, 通常, 自己ピークの非弾

*¹⁾ アルバック・ファイ K・K 分析室資料

性散乱によるエネルギー減衰テールによるものももっとも大きく、その他、照射X線の $K\alpha_{3,4}$ 線、 $K\beta$ 線や制動放射（連続X線）による励起、デュアルアノードX線源を用いた場合に片方の使用していないアノードへのわずかな電子線照射によって発生するX線による励起、X線発生のために照射する電子により発生する二次電子、発生したオージェ電子や光電子の多重散乱による二次電子の発生、エネルギーアナライザからの散乱電子など多種の要因からなっている。

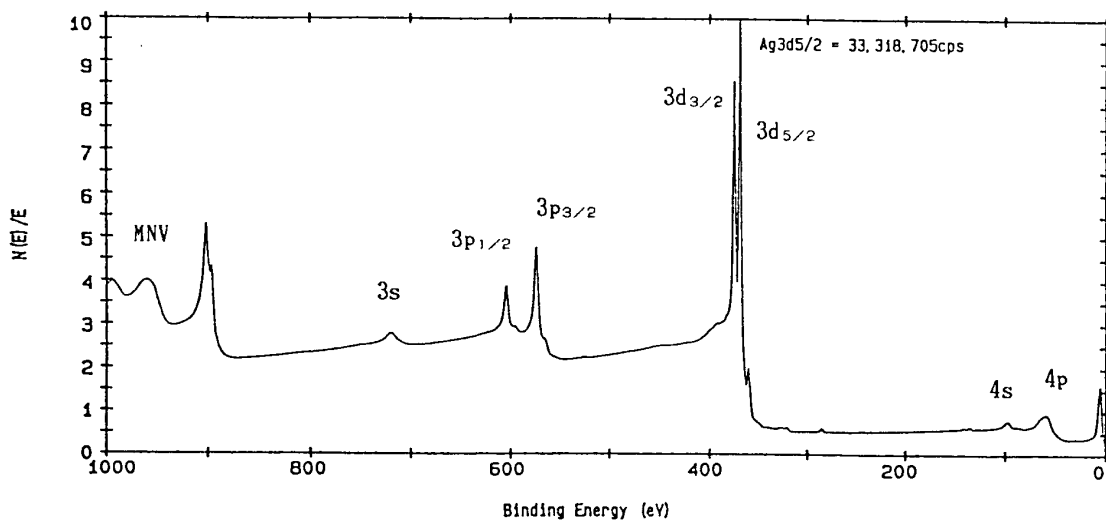


Fig. 6 The photoelectron spectrum for silver.

スペクトル上に現れる3s, 3p, 3dや4s, 4p, 4dなどのピークはX線照射により発生したAgの光電子ピークであり、それぞれ異なった強度と幅を持ち原子内の各殻における電子配置のエネルギー準位に応じた束縛エネルギーを反映している。3s以外はスピン軌道結合を反映した2重の分裂ピークを示し、また分裂ピーク間の距離や相対強度はスピンと軌道角運動ベクトルの様子を反映している。ピーク幅は、内殻準位の固有幅（内殻に生成した空孔の寿命など）、照射X線の自然幅、エネルギー分析器の分解能などに起因している。MNVなどの表示ピークは、オージェ電子発生によるピークである。また3dピークの近く（高運動エネルギー側）に現れているサテライトピークは $MgK\alpha$ により励起されたものである。

測定しているのは運動エネルギーであるが、装置ではCPUにより結合（束縛）エネルギーに変換表示されている。

Fig. 7に、化学状態に対応する結合エネルギー値の変化の例としてFeの場合を示す。図のように、XPSでは光電子の運動エネルギーを測定することによって化学状態を推定することができる。これらのエネルギーの値は実験的に求められハンドブック¹⁾にまとめられているが、試料によってはエネルギー値が示されていないものもあり、独自に標準試料測定による照合も重要となる。

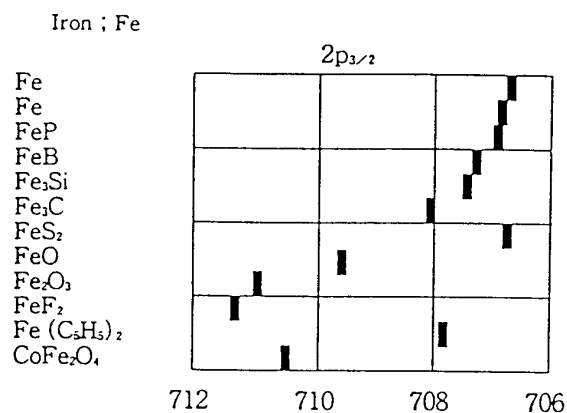


Fig. 7 Fe photoelectron line chemical shifts and separations.¹⁾

3. 4 XPS の測定例

XPSはX線をプローブとして用いているので、電子やイオンを使う方法と比較して試料の損傷やチャージアップが少ないため、金属、半導体をはじめポリマー、セラミックス、触媒、粒体や絶縁物、有機物などの試料に対して広い分析対象をもっている。

定性・定量分析をはじめ、光電子の脱出深さが数 nm という特徴から極表面層の分析、さらに角度分解法により極々表面層の分析が可能なることから、気体の吸着物や被膜、触媒面などの分析に用いられ、化学状態分析としては固体表面に関する元素の拡散や化合物の決定、構成元素の化学的結合状態に関する研究、半導体のバンド構造、原子内の電子構造研究、分子軌道やエネルギー準位の研究に利用されている。

本装置による測定例として Fe_3O_4 の分析結果を Fig. 8 に示す。試料は岩手県和賀仙人産の磁鉄鉱である。この結果では、 $\text{Fe}2p_{3/2}$ のエネルギー値は 710.3eV を示している。 Fe_3O_4 の $\text{Fe}2p_{3/2}$ のエネルギーとして $708.2\text{eV}^{2)}$ および $710.4\text{eV}^{3)}$ が報告されており、本測定結果は Oku³⁾ の値に近い。また、 FeO のエネルギー値として $709.4\text{eV}^{3)}$ 、 Fe_2O_3 の値として $710.8^{4)}$ ~ $710.9^{1)2)5)}$ が報告されている。同図には Fe_2O_3 、 FeO および Fe の $\text{Fe}2p_{3/2}$ のエネルギー値も示した。

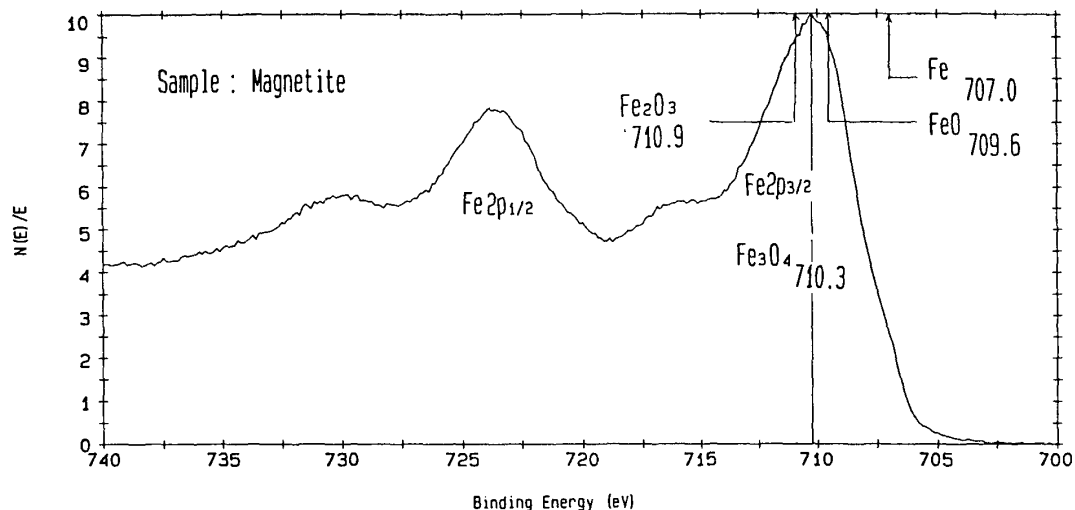


Fig. 8 Photoelectron spectrum for iron in magnetite (Wagasen-nin mine, Iwate).

4. SAM システム

電子や光子を物質に照射したときオージェ効果によって極表面から放出されるオージェ電子のスペクトルを測定し、固体表面に存在する元素を分析する表面分析法で、一般にオージェ電子分光分析 AES (Auger Electron Spectroscopy) と呼ばれている。とくに細く絞った電子線を励起源として使い、微小領域の分析や試料表面を二次元走査して情報を得る機能を有するものを走査オージェ顕微鏡 SAM (Scanning Auger (Electron) Microscope) と呼ぶ。

4. 1 SAM の原理と特徴

電子線で固体表面を照射すると、特性 X 線や二次電子が放出される。二次電子の中にはオージェ電子も含まれている。特性 X 線とオージェ電子の発生とは原理的に相関関係をもっており、

オージェ電子は軽元素領域においてその収率が高い。

Fig. 9 にオージェ電子放出の模式図を示す。⁶⁾ 固体試料表面への電子線照射により、原子の内殻K準位にある電子が殻外へ弾き出されK殻に空孔が生じる。この空孔を上位のL殻準位の外殻が埋めて安定化するとき、余剰エネルギーを放出する。その一つは特性X線の発生であり、もう一つはL準位の電子がK準

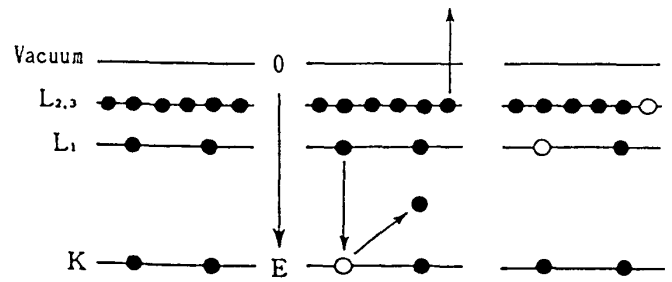


Fig. 9 The Auger electron emission process.⁶⁾

位に遷移すると同時にL準位のもう一つの電子が原子外に放出される過程である。この過程をKLL オージェ遷移、放出された電子をKLL オージェ電子と呼ぶ。このほかにLMM, MNNなどの遷移がある。オージェ電子の運動エネルギーを E_K とすると、L準位 EL からエネルギーをもらってとび出したオージェ電子はKLL遷移では、 $E_K + EL$ がL-K準位間のエネルギー差 $E_K - EL$ に等しいから近似的に、 $E_K = E_K - 2EL$ となる。 E_K, EL は元素特有のものであるから、ある物質から放出されたオージェ電子 E_K のエネルギーは元素固有の運動エネルギーを有しそのスペクトルを測定すると、もとの物質の元素分析や電子のエネルギー帯の構造がわかる。

Fig. 10 に主なオージェ電子のエネルギー値を示す。⁶⁾ AES で用いられるオージェ電子のエネルギーはおおよそ $10\text{eV} \sim 1.5\text{keV}$ 程度であり、この電子が固体内で動ける距離はせいぜい数nmである。したがって極めて表面付近にある原子から出てきたオージェ電子だけが検出されることになる。このことからオージェ電子分光装置が表面分析装置といわれる理由である。

表面の分析は、試料表面の汚染をできるだけ少なく抑えることから超高真空状態で扱われなければならないが、表面に最初から汚れが付着している試料についてはイオン銃によりイオンエッチングを行ない清浄面を出し分析する方法がとられている。さらにエッチングで試料を掘り進めながら分析測定を行うことにより、深さ方向の元素分布分析が行われる。SAM システムでは二次電子検出器を備え、走査型電子顕微鏡 (SEM) の機能を有しているので、超高真空 SEM としての形態観察と微小領域のオージェ電子二次元マッピング (オージェ像) のイメージ情報が得られる。また、オージェ電子スペクトルもわずかであるが原子の結合状態を反映することから、とくにその影響を特徴的に現わす酸化物や炭化物などにおいてXPSに類似した状態分析 (化学分析) も試みられているが、一般的には微分スペクトルからこの種の定量的な情報を得ることは困難が多く、実用的となっていない。

4.2 AES スペクトルの解釈

Fig. 11 に軽元素側のBeからNaまでのKLL オージェスペクトルの例を示す。⁷⁾ オージェ電子は、大きな二次電子のスペクトルの上にわずかなスペクトルをのせているにすぎない。しかし、このエネルギースペクトル $N(E)$ をエネルギー E で微分したスペクトル dN/dE を求めることによりスペクトルを大きく拡大してみることができる。図において、Beを除いて主ピークはK $L_{2,3}$ $L_{2,3}$ 遷移であり、これより低いエネルギーのところに KL_1 $L_{2,3}$ 、さらに低いエネルギーのところに KL_1 L_1 遷移に基づくピークも観察される。Mg以上の元素ではLMM遷移やMNN遷移のピークが大きくなってくる。

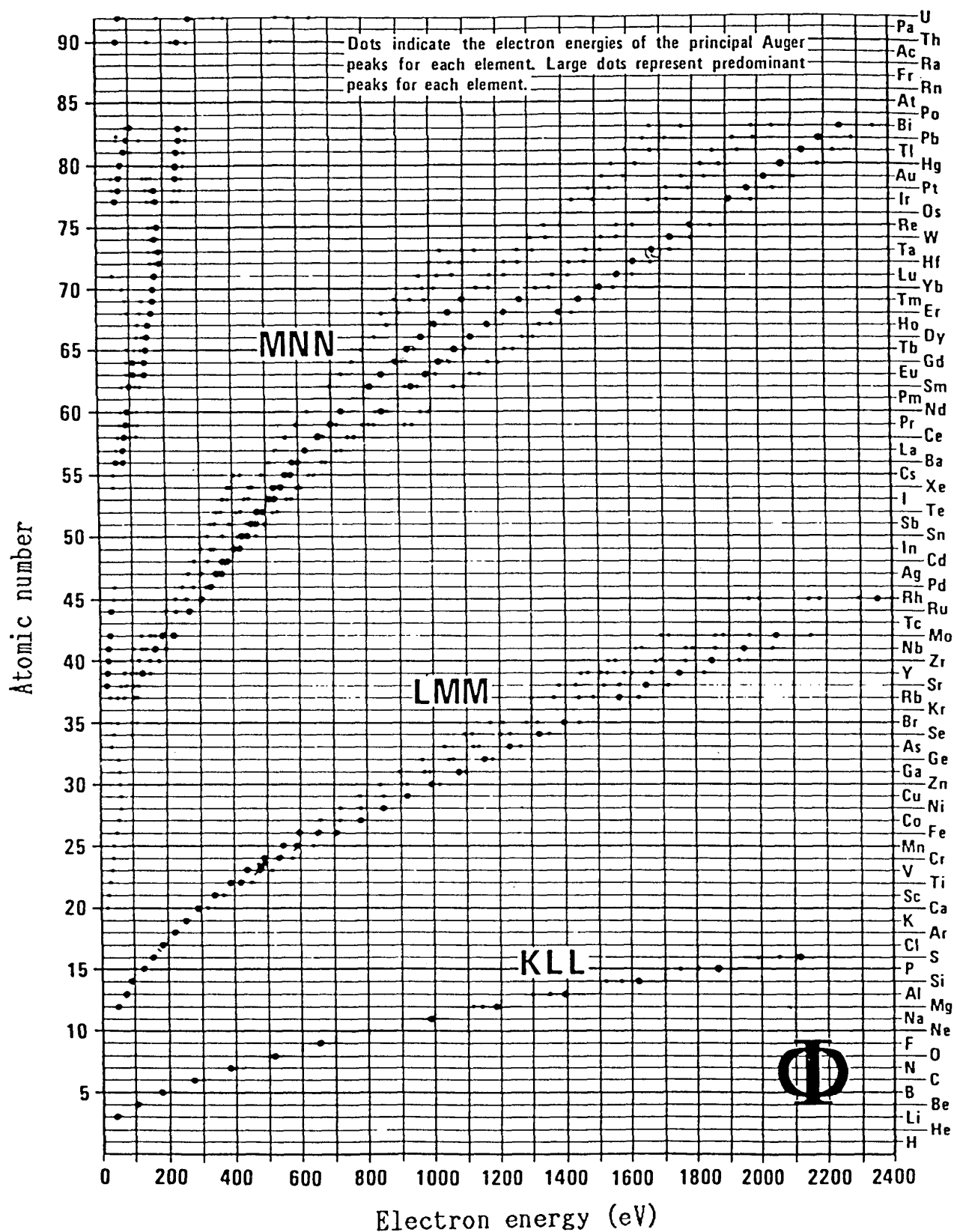


Fig. 10 The chart of principal Auger electron energies.⁶⁾

AES では微分波形の負側の極小値をオージェ電子のエネルギーと定義している。また、定量分析に際し、XPS ではピーク面積を用いるのに対し、AES では正負のピーク値（ピーク強度）を用いるのが一般的である。

なお、各元素の標準オージェ電子スペクトルのハンドブック⁶⁾も用意されている。

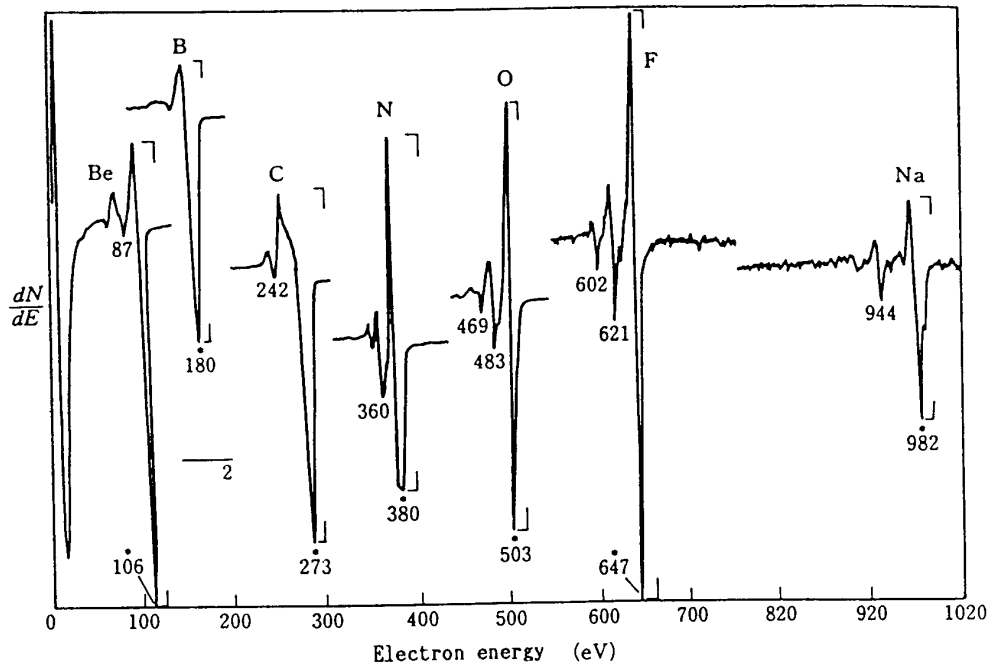


Fig. 11 Auger spectra for Be to Na.⁷⁾

4.3 SAMの測定例

SAMは先に述べた特徴により、半導体、金属、化学などの各分野の物質極表面層の状態について、その汚染分析、表面検査（酸化膜、吸着ガス、腐食物質などの元素、状態分析）、表面層の物質移動、深さ方向元素濃度分布、合金の表面組成、薄膜、結晶粒界の分析に広く利用される。

Fig. 12にポリシリコン上に形成したタンタルシリサイド膜面の異常部分について分析した例を示す。⁸⁾ Photo. 1に分析面のSEM像を対応させて示すが、図中のPoint 1は異常部、Area 2はTa膜面についてのオージェスペクトルである。異常部は膜成分よりSiが多く、またTaが低く検出されていることから層間剥離が起り、基板が現れていると考えられる。SAMはサブミクロンの微小領域や薄層の測定が可能である。

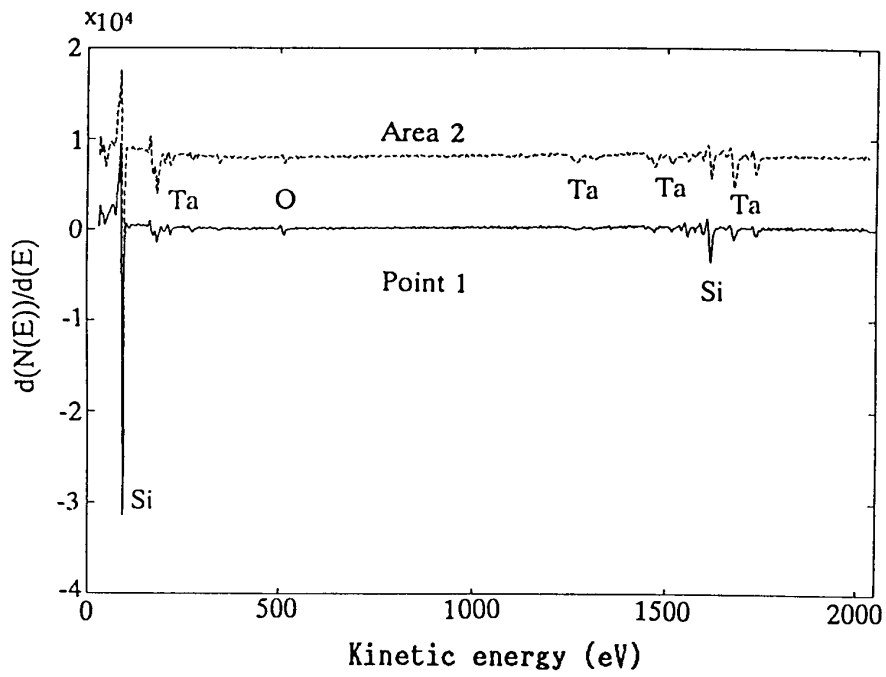


Fig. 12 The Auger electron survey spectra obtained from Point 1 and Area 2.⁸⁾

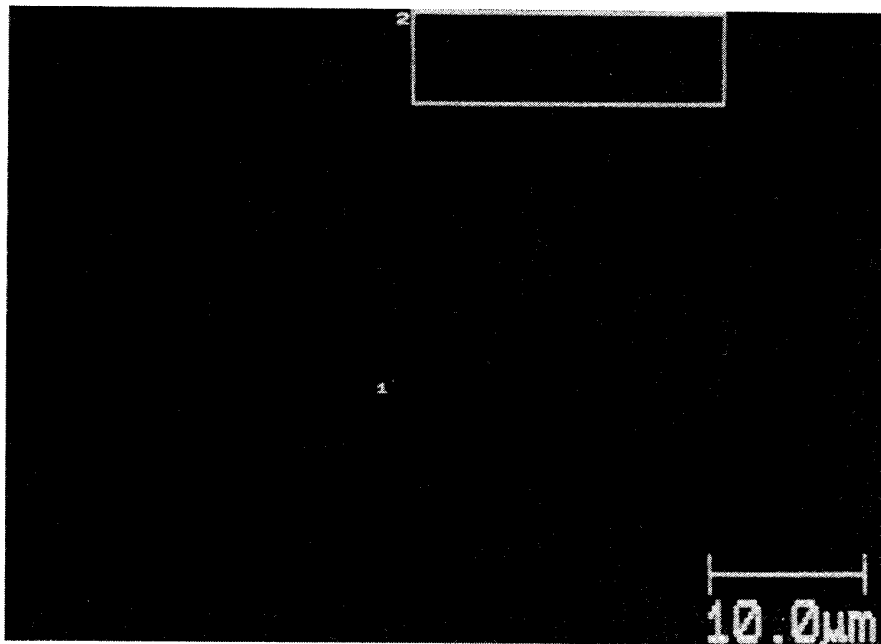


Photo. 1 Secondary electron image of the tantalum silicide / polysilicon film. The point and area of analyses are shown. Dark ellipsoidal regions result from the delamination failure of the tantalum silicide layer.⁸⁾

5. SIMS システム

SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) は一般固体材料の微量分析を目的として開発された。SIMS は、イオンビーム照射によるスパッタ現象を利用しており、破壊分析であるが、材料構成原子を直接イオンとして検出することから、他の類似装置に比較して信号が明確で、感度が高いという特徴がある。主な分析モードと得られる情報を下記に示す。

SIMS のおもな分析モードと得られる情報

分析モード	得られる情報
元素同定	HからUまでの質量スペクトル，同位体分離可能
任意元素の深さ方向濃度分布測定	分析領域： μm^2 ～数 $100\mu\text{m}^2$ 分析対象深さ：極最表面～ $10\mu\text{m}$ (実用) 検出限界：ppm～ppb (元素依存，分析領域依存)
二次および三次元元素像観察	分解能： $0.2\sim 5\mu\text{m}$ (照射イオン，検出元素，濃度依存) 観察濃度限界：ppm～1000ppm (照射イオン，元素依存)

5.1 SIMS の原理と特徴

高エネルギー (数 K～20KeV) のイオンビームを固体表面に照射すると、スパッタ現象により試料構成原子が中性原子またはイオンとして放出される。

Fig. 13 にイオン照射による固体表面とイオンの相互作用を示す。SIMS は、二次的に放出されるイオンすなわち二次イオンを質量分析計により質量と電荷の比 (m/e) に分けて、試料表面の元素分析および化合物分析を行う方法である。

二次イオンは照射するイオン種によりイオン化される割合が異なる。Fig. 14 に O^- および Cs^+ を照射イオンとした場合の相対イオン化効率の原子番号依存性を示す。⁹⁾

SIMS は、他の分析法では困難とされる水素や重水素の分析をはじめ全元素について高感度で元素の同定、表面層から μm 以上の深さ方向の濃度分布測定、照射イオンビームを一定面積走査することによって得られる SEM 像および全二次イオン像による試料表面の観察、特定の二次イオンをモニターすることによる三次元の元素分布の分析、また二次イオンを m/e にて検出することから同位体比分析ができるという特徴がある。

SIMS による定量分析は、イオン化の機構が複雑なため理論的な補正法は確立されておらず、検量線法など実験的な手法にたよるところが多い。

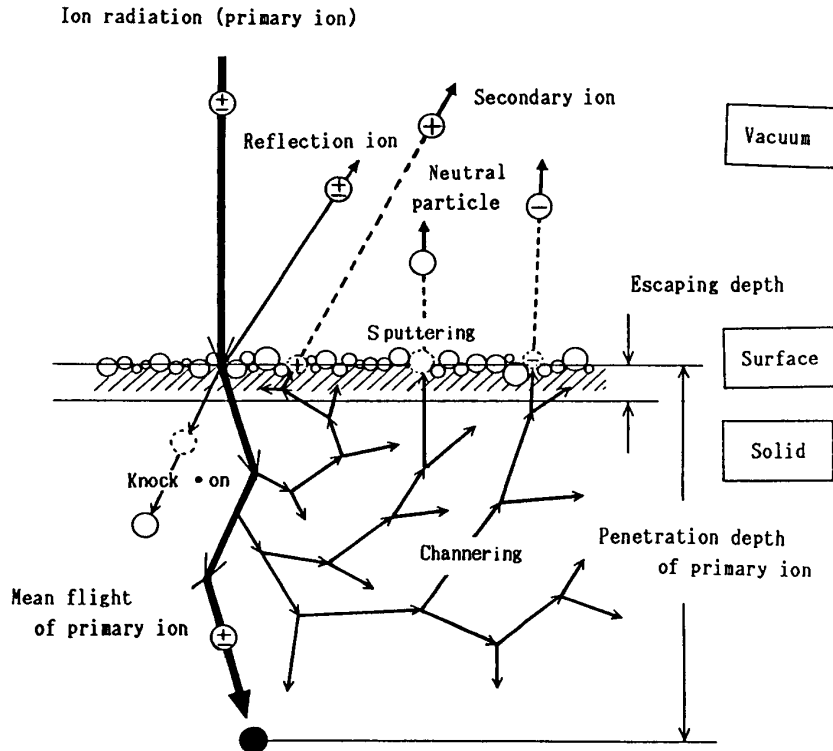


Fig. 13 The secondary ion emission process with primary ion bombardment.

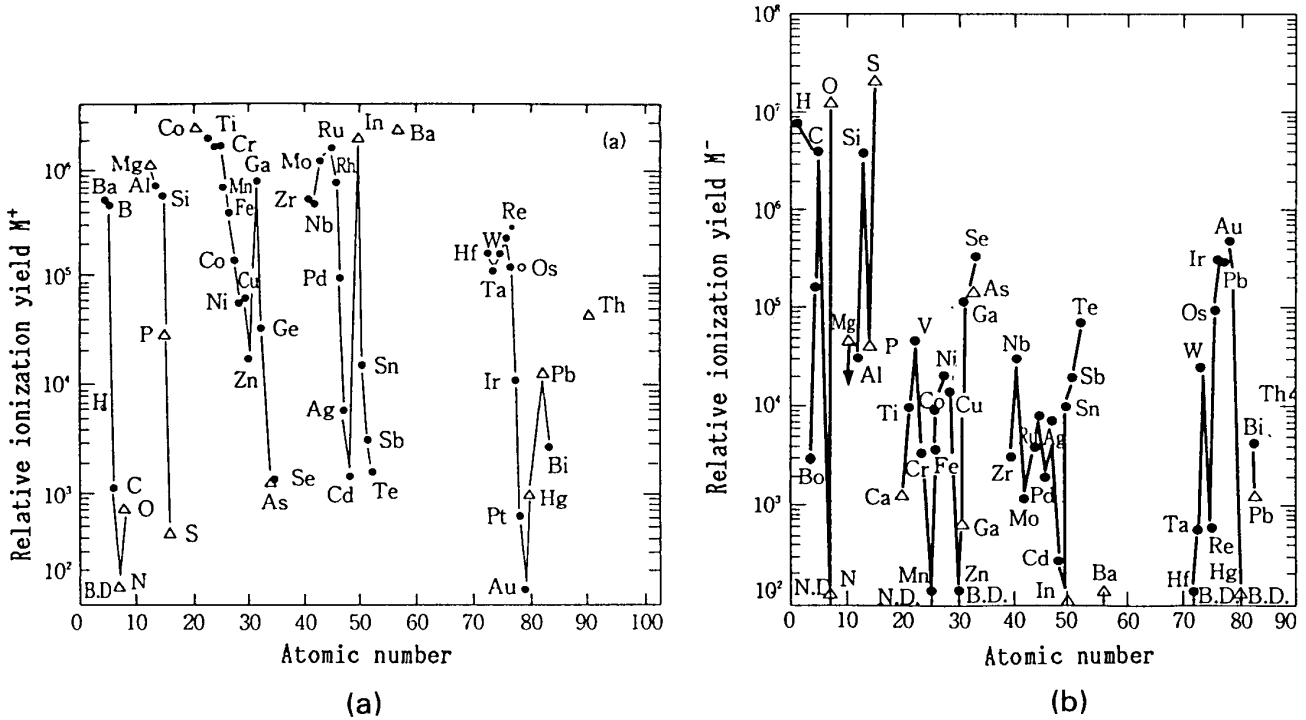


Fig. 14 Useful secondary yield vs atomic number on the ion yield under 0^- (a) and Cs^+ (b) primary beam bombardment.⁹⁾

5. 2 SIMS の構成

Fig. 15 に SIMS システムの装置構成図を示す。装置は大別して、一次イオン照射系、試料ステージ系、二次イオン質量分析系およびシステム制御・データ処理系より構成されている。

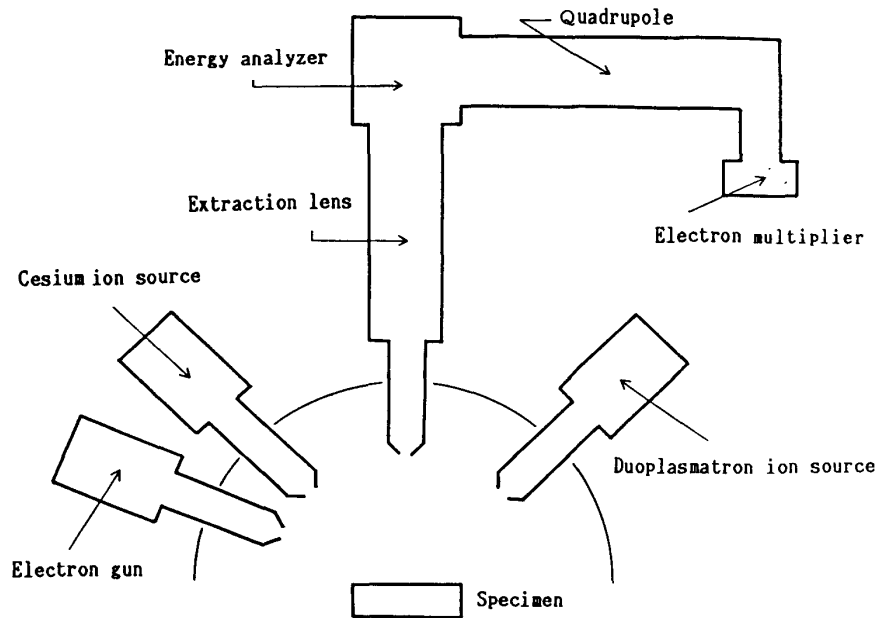


Fig. 15 Schematic diagram of SIMS system.

5. 2. 1 一次イオン照射系

一次イオン照射系は、主にイオン源、収束レンズおよびビーム偏向器から構成されている。イオン源としては、 O_2^+ 、 Ar^+ 、 Xe^+ と Cs^+ のデュアルイオン源が装備され、それぞれ陰性元素および陽性元素の分析に利用されている。各イオン源とも、最大加速電圧 8kV、最小ビーム径 $5\mu m\phi$ 、ラスタ範囲最大 $2mm \times 2mm$ の仕様となっている。収束レンズは細束ビームの形成に、ビーム偏向器はビーム走査用として利用される。

5. 2. 2 試料ステージ系

試料ステージ系は、XPS の構成と同様であり、装入試料サイズ、試料ホルダー様式も同様で共用できるものとなっている。

5. 2. 3 二次イオン質量分析系

二次イオンの質量分離としては、四重極マスフィルター方式が採用されている。Fig. 16 に四重極形マスアナライザの概略図を示す。

測定の質量範囲は 340AMU で、正負両イオン測定が可能である。二次イオンの検出器はチャンネルトロン方式である。

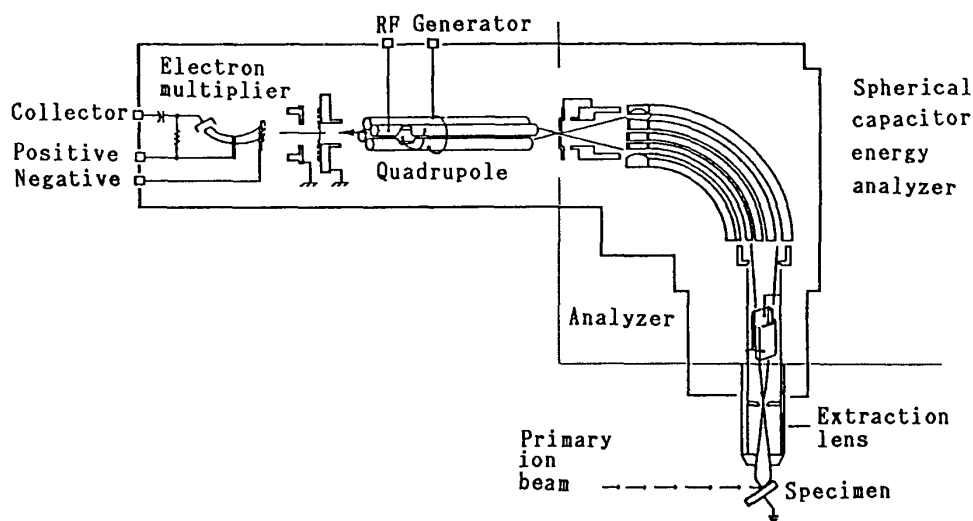


Fig. 16 Schematic of quadrupole mass analyzer.

5. 2. 4 システム制御・データ処理系

システム制御・データ処理部の機能および仕様はほぼ XPS・SAM の場合と同様である。また、チャンバーおよび試料ステージ機構、装入試料サイズ、さらに帯電防止のための中和電子銃、SEM 像観察のための二次電子検出器の装備も XPS・SAM の場合と同様となっている。

5. 3 SIMS スペクトルの解釈

Fig. 17 に、研磨を施したステンレススチール (SUS 310S) 表面を試料として元素分析を行ったスペクトルを示す。照射イオンは O_2^+ で、加速電圧は 5kV である。図において、横軸は質量数 (m/e) であり、縦軸はスペクトル強度 (CPS, 対数メモリ表示) である。イオン照射により得られる二次イオンには一価イオンのほかに多価イオン、分子イオンやクラスラーイオン、水素付加イオンなど種々のイオンがある。たとえば、図において 28 の質量数のピークは質量数 56 の Fe

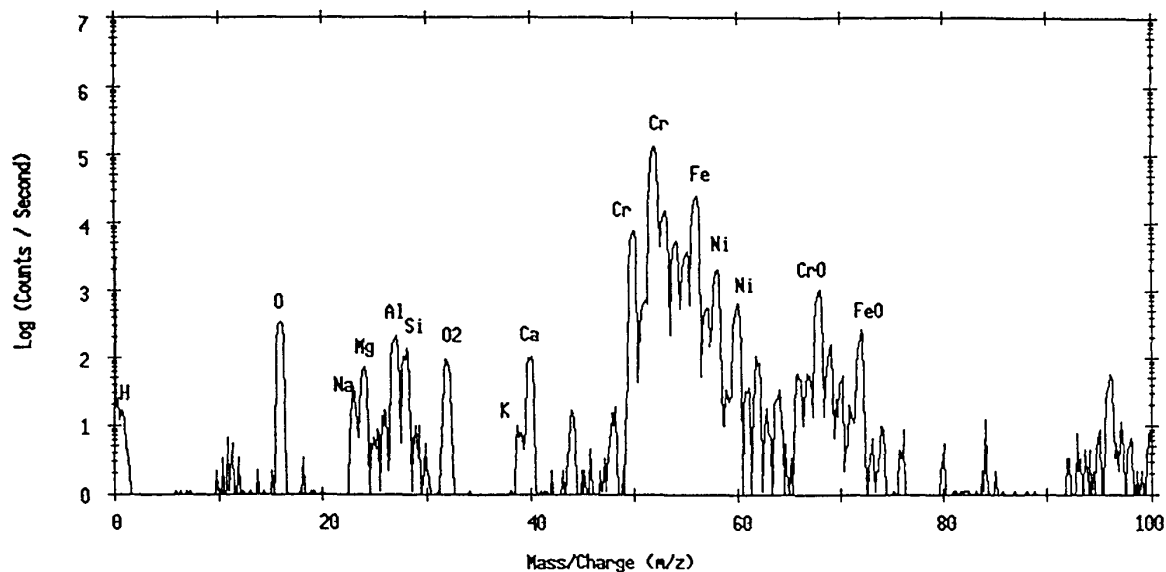


Fig. 17 The mass spectra from the polished 18Cr-8Ni stainless steel obtained by primary beam bombardment.

が二価にチャージしたピークも含まれる。質量数28の一価のSiが存在する場合、ピークが重なり分離することができない。本装置では質量分離に四重極型マスフィルターを使用しているために高感度であるが質量分解能は低く ($M/\Delta M = 2M$)、質量による分離は不可能であり、ピークが重複した場合は、他の同位体比との関係からそれぞれのピーク強度を見積もるという手段を必要とする。このような干渉例は $^{27}\text{Al}^+$ と $^{54}\text{Fe}^{2+}$ や $^{54}\text{Cr}^+$ と $^{54}\text{Fe}^+$ 、 $^{58}\text{Fe}^+$ と $^{58}\text{Ni}^+$ などにも見られる。一般に M^{2+} の強度は M^+ に対して 10^{-3} ほどである。照射イオンと試料構成元素との相互作用によって生成される分子イオンは様々でありデータの解析には十分な注意を要する。Csをイオン源とする場合、Csとのクラスターイオンを測定することにより干渉を避ける手法も行われる。図中では、微量の研磨剤の影響と思われるAl, Siやアルカリ・アルカリ土類の元素が検出されている。チャンパー内の残留ガスが多いときや試料処理の方法、試料の成分によっては hidroカーボンのピークも検出されるので、炭化水素系列の質量数も念頭に入れておく必要がある。

5. 4 SIMS の測定例

SIMS の応用分野としては固体材料一般が対象となり、主な用途としては、各種固体材料の極微量不純物の分析、各種デバイスなどの表面および界面評価、微量元素の深さ方向濃度プロファイル測定、表面汚染物質の同定、マイクロ領域における析出物、介在物評価、同位体比測定などである。

Fig. 18 に、SIMS によってシリコンウェハーにカーボンをイオン注入 (90kV , $1 \times 10^{14}\text{at}/\text{cm}^2$) した試料について深さ方向およびカーボンの検出限界を測定した例¹⁰⁾を示す。測定は Cs^+ 、 5kV 、 220nA 、測定面積 $200\mu\text{m}^2$ 、測定二次イオンはSiCである。測定の結果、カーボンの検出下限は $5 \times 10^{16}\text{at}/\text{cm}^3$ であった。

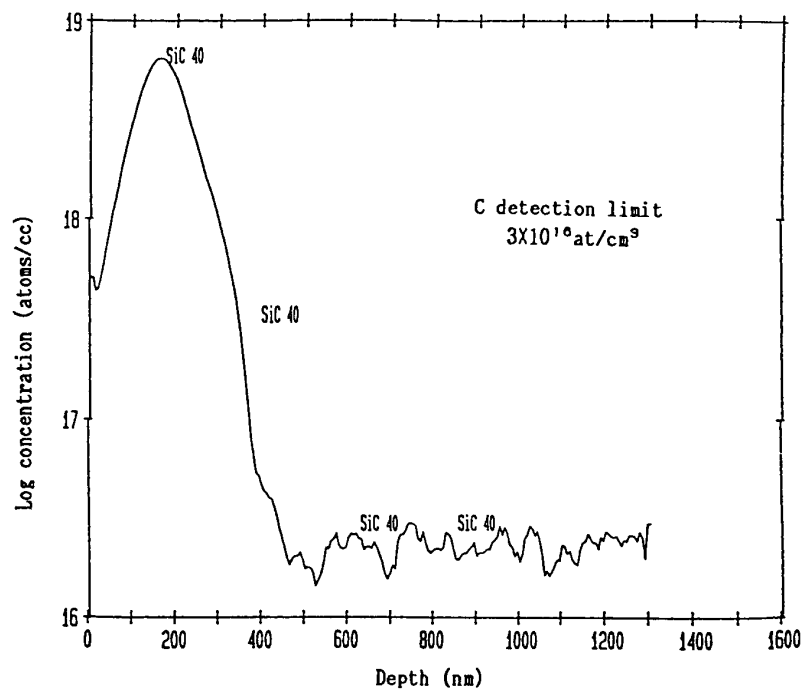


Fig. 18 Depth profile of implanted carbon in Si wafer under Cs^+ primary beam bombardment¹⁰⁾.

6. 試料処理システム

本装置には試料表面の改質を目的として次のような試料処理機構が装備されている。

6. 1 排気処理機構

XPS・SAM・SIMS システムにおいては高真空度下での測定が不可欠であるため、多孔質の試料や蒸発成分を含んだ試料はチャンバー内の真空度を低下させることから、これらの試料の測定に際しては事前に十分な排気処理が必要である。試料処理システムのメインチャンバーはイオンポンプにより常時 10^{-8} Pa オーダーの真空度を維持しており、必要に応じてつぎに述べる加熱処理機構とも併用して必要な排気処理を可能にしている。

6. 2 加熱処理機構

本システムのメインチャンバーには、エレクトロンバックボンバード (EBB) 方式による加熱装置が備えられており、 1000°C までの試料加熱が可能である。設定温度はコントローラにて制御し、温度測定は放射温度計にて行う。

6. 3 加熱反応機構

ランプ加熱方式による試料加熱装置を備えた反応室においては、種々の反応ガスの導入により試料の表面反応処理ができる。試料加熱温度は 600°C まで可能であり、温度測定は熱電対温度計で行い、加熱コントローラにより温度設定を行う。

6. 4 冷却破断機構

破断したい部分に切り羽を入れた試料を専用の試料台にセットし、外部よりベローズにて支持されたプローブにて叩き試料を破断する。一般的に物質は冷却を行うことにより脆性破壊しやすくなるので、必要に応じて試料を冷却する。試料の冷却は液体窒素溜めから銅ワイヤーを介しての熱伝達方式で行われるが、この方式では -100°C に到達するのに約1時間を要する。

6. 5 スパッタエッチング機構

試料表面をアルゴンにてスパッタエッチングを行う剥離処理機構である。イオンによるスパッタは絶縁物の場合、表面に帯電現象を起こすために不向きであり、本装置には中性粒子にてスパッタリングを行う高速原子衝撃銃 (FAB 銃: Fast Atom Bombardment Gun) を採用している。

6. 6 蒸着機構

試料表面に主に Al, Cu, Ag, Au などの金属を蒸着させる機構である。試料と蒸着成分との反応の観察や、試料表面を保護することなどを目的とする機構である。

7. 複合分析連結システム

分析試料を高真空度を維持したまま各システムチャンバー内へ搬送移動を行う機構である。また真空度や雰囲気を持した状態で試料を持ち運びできる容器機構も付備されている。

7. 1 試料搬送機構

主に試料予備処理システムでの試料移動は XPS や SIMS での試料装入と同様に手動にて導入

棒を操作するが、試料予備処理メインチャンバー、XPS・SAM チャンバー、SIMS チャンバー間での試料移動は、各チャンバーの真空度を確認しながらチャンバー間の遮蔽バルブを開閉して、駆動式アクチュエーターの操作によって行う。

7. 2 トランスファーベッセル

トランスファーベッセルは、試料を真空度や雰囲気を保持したままシステム外に持ち運びする容器である。各システムの試料装入口において脱着可能な仕組みとなっており、試料予備処理メインチャンバーや試料破断機構に別の試料がセットされていて、SIMS チャンバーとXPS・SAM チャンバー間において上記の試料搬送機構が使用できないとき、また研究室のグローブボックス内で処理を施した試料を大気に晒さずに運び分析したいときなどに用いられる。しかし、真空度保持の点では、試料装入口にて脱着を行うため真空度低下（ターボ分子ポンプ圧： 10^{-6} Pa オーダー）は免れない。

8. 試料の作製について

本装置は全系にわたって高真空度を保持している。そのため分析に供する試料の管理には十分な配慮が必要である。試料の形態はさまざま予想されるが、できるだけシンプルで小さい状態がよい。すなわち試料の表面積はできるだけ小さい方が高真空度を保つことができる。多孔質試料や蒸発成分を含んだ試料の測定には事前の予備処理の工夫が必要である。

試料ホルダーは、25mmφと60mmφが用意されており、試料の形状や数に応じて必要なホルダーを使用するが、対応できない試料については別個にホルダーを作製しなければならない。一般的な試料のセットは金属の支持板や金属マスクにてネジ止めを行うか、押さえピンを用いてホルダーに固定する。試料の固定において接着剤の使用や樹脂包埋などガス放出が危惧される材質のものは極力避ける必要がある。粉末試料については、SEM 試料作製などで用いられているガス発生が少ないカーボンテープや銅テープ、またはインジウム板の上にふりかけて圧着固定し、固定されていない粒子をブロワーなどで十分に吹き飛ばして試料をセットする。この場合、圧着の度合いが問題（表面形態の破壊や変質）となることがあるので注意を要する。多孔質試料やガス発生のある試料、また電子線やイオン照射によりガス発生が起きる試料などについては、加熱処理や排気処理の予備処理を充分に行い測定に際してガス発生が起きないことを確認することが必要である。

なお、試料作製にあたっては、試料調整最終段階での洗浄・乾燥を充分に行うこと、試料セットにおいては試料や試料ホルダーを直接手で触れないよう手袋をかけて行うこと、また使用する器具類はアルコールで拭き脱脂を行っておくことなどが汚染防止に必要である。

9. おわりに

装置の概要について記したが、固体試料表面について、形状観察、元素分析、結合状態分析、そしてこれらの分析について最表面層、局所、微量、深さ方向、同位体などの測定を可能とし、さらには試料表面の改質機能をもった試料予備処理機構を備えた本装置は、素材の評価装置としてまさに画期的なものである。ひとつの機構による分析だけでなく各システムの特徴を充分に生かし、各機能を重畳させた多面的測定で得られる知見をもとに、試料表面における物質の存在状態についてより総合的な評価が期待される。

各項において述べたように分析システムの原理はきわめて単純である。しかし、たとえばXPS や SAM においての「バックグラウンド」の問題、また「極表面層の分析が可能」と言って

も, 現実にどのくらいの表面部分の情報なのかなど, これらひとつをとってみても実際にはきわめて難しい課題を含んでおり, 奥が深い. これからの利用においてデータの蓄積, ノウ・ハウの蓄積を重ねていくことが必要である.

今後, 先進的素材工学の研究に本装置の活発な利用を期待したい. 本稿が装置利用の上で少しでも役立てば幸いである.

文 献

- 1) Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E and Bomben, K.D.: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division. Eden Prairie MN 55344, (1992).
- 2) McIntyre, N.S. and Zetaruk, D.G: Anal. Chem., **49**(1977), 1521.
- 3) Oku, M. and Hirokawa, K.: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **8**(1976),475.
- 4) Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F and Mullenberg, G.E.: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie MN 55344, (1979).
- 5) Nefedov, V.I., Gait, D., Dzhurinskii, B.F., Sergushin, N.P. and Salyn, Y.V. : Zh. Neorg. Khim., **20**(1975), 2307.
- 6) Davis, L.E., MacDonald, N.C., Palmberg, P.W., Riach, G.E. and Weber, R.E.: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, MN55343, (1992).
- 7) Auger Electron Spectra Catalogue, A Data Collection of Elements, ANELVA Co., (1994).
- 8) Perkin Elmer Physical Electronics Division Application Note 9105 (1994).
- 9) Storms, H.V., Brown, K.F. and Stein, J.D.: Anal. Chem., **49**(1977), 2023.
- 10) アルバック・ファイ K・K 分析室資料 (1993)