

原 著 論 文 (6)

SIMS に用いる混合標準試料の作製と評価

池辺 義紀・住谷 弘幸・間田 博*・広瀬 博*・田村一二三

日立計測エンジニアリング(株)テクノリサーチセンター

* (株)日立製作所那珂工場

〒312 茨城県勝田市市毛 882

(1990年2月26日 受理)

Preparation and Evaluation of Standard Mixture Samples for SIMS

Yoshinori IKEBE, Hiroyuki SUMIYA, Hiroshi TOITA*, Hiroshi HIROSE*
and Hifumi TAMURA

Techno Research Lab., Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd.

*Naka Works, Hitachi, Ltd.

882 Ichige, Katsuta-shi, Ibaraki 312

(Received February 26, 1990)

There are many problems to be solved for SIMS analysis. In particular, true identification of the mass spectrum and accurate mass number tuning for the depth profile measurements of element concentrations are very important.

The authors have developed and evaluated two standard mixture samples of the full mass range spectra. As a result, it was found that the standard mixture samples are practical and useful for accurate mass identification and can be used as reference samples for fast mass number tuning.

1. 結 言

2次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) は分析対象が全元素におよぶこと、極微量分析が可能であることなどの理由から、LSIを始めとする各種材料分野における必要不可欠な分析法として広く利用されている。

しかし、実用的な見地からは、測定の迅速性および測定精度の向上など多くの解決すべき課題が残されていると言える。特に基本的な問題として、質量スペクトルの同定するための質量数較正 (マスキュレーション) および元素の深さ方向濃度分布測定における質量数の選択と設定 (マスキュレーション) の迅速化は、実用上、極めて重要な課題である。これらの課題に応えるための一解決法として、組成が明確で、かつ全質量数にまたがっ

て組成を有する質量数較正用混合標準試料の作製が挙げられる。

そこで著者らは、SIMSにおいて、正および負の両2次イオン質量スペクトルに最適な質量数較正用混合標準試料を作製し、その評価を行ったので、以下その結果について報告する。

2. 混合標準試料の作製

2.1 作製上の基本的な考え方

SIMSにおける正および負の両2次イオン質量スペクトルの同定および評価を目的として、2種類の混合標準試料の作製を行った。作製に当たっての基本的な考え方は、次の通りである。

- 1) 正および負の2次イオン較正用混合標準試料の成分元素を採用するに当たり、既に報告されている正および負の相対2次イオン化率を参考にする¹⁾。
- 2) 質量スペクトルの相互干渉を避ける目的で、質量

第9回表面科学講演大会(1989年11月27~30日)にて発表。

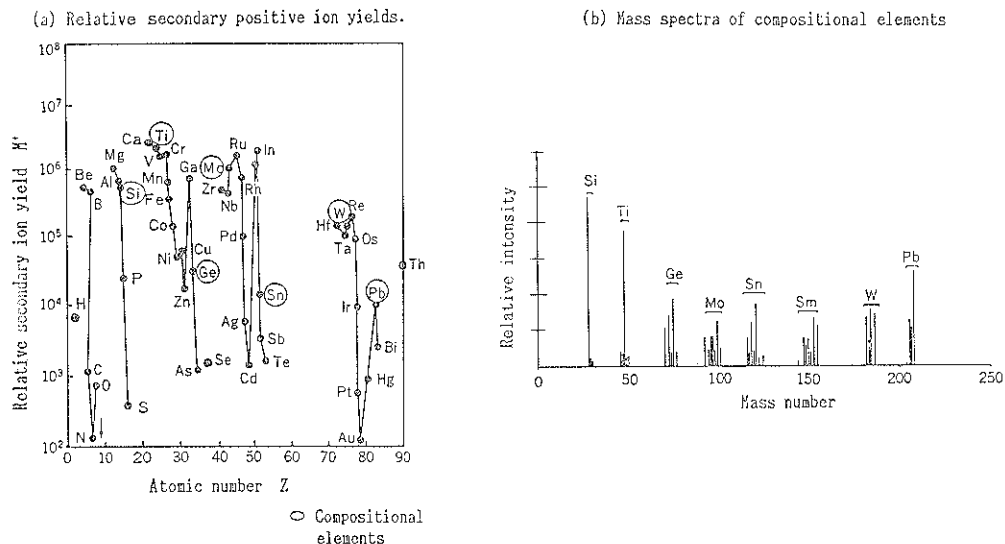


Fig. 1 Relative secondary positive ion yields by the reference¹⁾ and positive secondary ion mass spectra measured by using of the standard mixture sample.

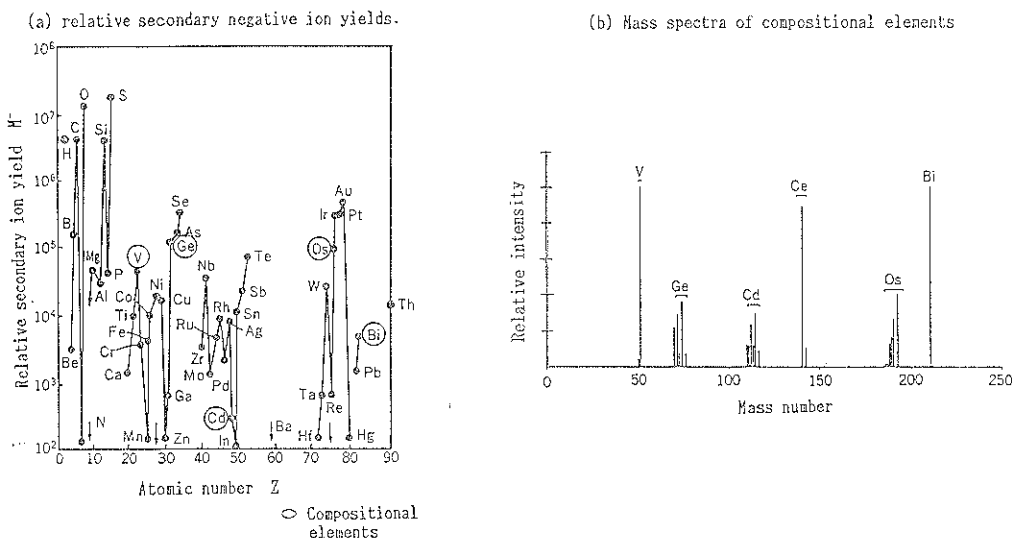


Fig. 2 Relative secondary negative ion yields by the reference¹⁾ and negative secondary ion mass spectra measured by using the standard mixture sample.

数が数 10 マスずつ離れた元素を用いる²⁾。

- 3) 成分元素の組成比が場所により変化しないように、混合性の良い金属微粒子およびその酸化物を採用する。
- 4) 試料の機械的強度の向上および脱ガス処理のため、加圧成形したのち真空焼結を行う。
- 5) 原材料の入手難易および取扱いの安全性についても考慮する。

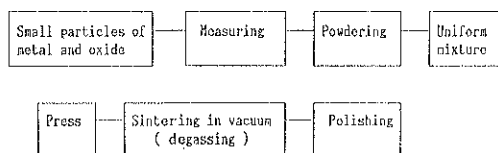
2.2 正の2次イオン校正用混合標準試料の作製

正の2次イオン校正用混合標準試料 (正の標準試料)

の成分元素として、Si, Ti, Ge, Mo, Sn, Sm, W および Pb の8元素を採用した。1次イオン種 O^+ 、イオンエネルギー 13.5 keV による正の相対2次イオン化率¹⁾および用いた元素の質量スペクトルの想定図を Fig. 1(a) と (b) に示す。Fig. 1 より、これらの元素はいずれも正の相対2次イオン化率が高く、しかも質量数間隔が、約 26 マスずつ離れていて、スペクトルの相互干渉がないことがわかる。更に、標準試料の組成金属微粒子の純度、粒度および配合比を Table 1 に示す。Table 1 において、不純物の混入をできるだけ抑えるため、純度が 99.9

Table 1 Compositional elements and their particle size of two standard mixture samples.

Sample	No.	Elements	Purity (%)	Grain size (μm)	Compounding ratio (wt%)
Standard mixture sample for secondary positive ion detection	1	Si	>99.9	<10	3.4
	2	Ti	99.9	<10	6.6
	3	Ge	99.99	10	7.8
	4	Mo	>99.9	3	15.1
	5	Sn	99.9	10	10.8
	6	Sm	99.9	840	11.1
	7	W	99.9	8	28.6
	8	Pb	99.9	<10	16.6
Standard mixture sample for secondary negative ion detection	1	V	99	74	10.3
	2	Ge	99.99	10	9.0
	3	Cd	99.9	10	14.7
	4	CeO ₂	99.9	10	11.5
	5	Os	99.9	10	38.0
	6	Bi	99.9	<10	16.5

**Fig. 3** Process for manufacturing of the standard mixture samples.

%以上の金属微粒子を用いた。しかも、金属微粒子の混合比が場所により変化するのを避けるため、できる限り細かい粒子を採用した。更に、これら微粒子の組成体積比率が等しくなるよう重量%で配合した。

次に、これら金属微粒子をペレット化する作製工程を Fig. 3 に示す。この作製工程では、次の点を考慮した。

- 1) 混合比の均一度を高めるために、金属微粒子をさらに粉砕した。
- 2) ペレットの脱ガス処理のため、200℃、1時間の真空焼結を行った。
- 3) 作製したペレットの平滑度を出すために、表面を研磨した。このような作製工程により、正の標準試料として直径 10 mm、厚さ 1.6 mm のペレットを作製した。

2.3 負の2次イオン校正用混合標準試料の作製

負の2次イオン校正用混合標準試料（負の標準試料）の成分元素として、V, Ge, Cd, Ce, Os および Bi の6元素を採用した。1次イオン種 Cs⁺、イオンエネルギー 16.5 keV による負の相対2次イオン化率¹⁾および用いた元素の質量スペクトルの想定図を Fig. 2(a) と(b) に示す。Fig. 2 より、これら元素は負の相対2次イオン化率が比較的高いこと、そして質量数間隔が約 32 マス

ずつ離れていてスペクトルの相互干渉が無いことがわかる。更に Table 1 に示すように、正の標準試料と同様、負の標準試料の場合も 99% 以上の純度で、できる限り細かい金属微粒子、およびその酸化物を採用した。そして、これら微粒子を重量%で配合した後、Fig. 3 の作製工程で直径 10 mm、厚さ 1.6 mm のペレットを作製した。

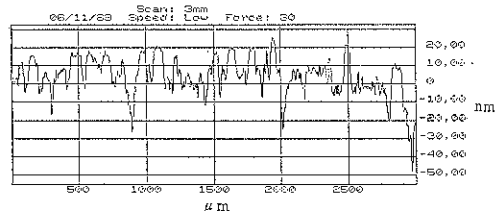
3. 混合標準試料の評価

作製した正および負の両標準試料を、次の項目について評価した。

- 1) 試料表面の平滑度および成分元素の混合状態
- 2) 成分元素および不純物の定性分析
- 3) SIMS による質量スペクトルの同定

3.1 試料表面の平滑度および成分元素の混合状態

正および負の両標準試料表面の平滑度を Sloan 社の DEKTAK 3030 形表面形状測定器で計測した。負の標準試料表面を本装置で計測した結果の一例を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、組成金属微粒子およびその酸化物に

**Fig. 4** Surface roughness of the standard mixture sample for negative ion detection measured by a surface profile measuring instrument.



(a) Standard mixture sample for positive ion detection.



(b) Standard mixture sample for negative ion detection.

Fig. 5 SEM images of the surface of the standard mixture samples.

よる試料表面の平滑度は $3\mu\text{m}$ 以下であることがわかった。一方、SIMS における分析領域は数 $10\mu\text{m} \times$ 数 $10\mu\text{m}$ から数 $100\mu\text{m} \times$ 数 $100\mu\text{m}$ と広いため、本標準試料の表面の凹凸は無視できると考えられる。更にここでは、正の標準試料のデータは省略したが、正および負の両標準試料とも表面の平滑度に関しては、実用上の問題は無いことがわかった。

更に、正および負の両標準試料の表面の形状および粒子サイズを日立 S-800 形 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) で観察した。その観察結果を Fig. 5(a) および (b) に示す。Fig. 5 より、SIMS の分析領域範囲では、粒子はほぼ平均的に分布しており、場所による粒子のパラッキの差は少ないものと考えられる。

3.2 成分元素および不純物の定性分析

利用した金属微粒子およびそれらに含まれる不純物、さらにはペレットの作製工程で混入すると考えられる不純物の定性分析を日立 P-5200 形 ICP (Inductively Coupled Plasma) 装置を用いて行った。正および負の両標準試料の P-5200 形による分析結果を Table 2 および Table 3 に示す。Table 2 の正の標準試料の分析結果において、成分元素の Ge, Mo, Pb, Si, Sm, Sn, Ti, W 以外に Ca, Fe および Mg の元素が検出されている。しかし、Table 3 の負の標準試料の分析結果では、成分元素の Bi, Cd, Ce, Ge, V の 5 元素、および標準溶液が無

いため正確な濃度は不明ではあるが ICP ピーク強度より数%は存在すると推定される Os 元素以外の元素は検出されていない。以上の結果と正および負の両標準試料が同じ工程で作製されたことを考慮すると、正の標準試料で検出された Ca, Fe および Mg は、用いた原材料に最初から含まれていた不純物である可能性が強い。

3.3 SIMS による質量スペクトルの同定

最後に、正および負の両標準試料を日立 IMA-3 形イオンマイクロアナライザーを用いて質量スペクトルを測定し、その評価を行った。IMA-3 形の測定条件を Table 4 に示す。なお測定に際し、次の点を考慮した。

- 1) 実用上の観点から、1 次イオンエネルギー差によるスペクトルパターンの変化をみるため、1 次イオンエネルギーを変えて測定した。
- 2) 正および負の両標準試料とも、正および負の両質量スペクトルを測定した。
- 3) 試料表面より約 $2\mu\text{m}$ の深さまでプリスパッタしたのち、質量スペクトルを測定した。
- 4) 質量スペクトル測定を深さ方向に 6 回以上繰返し、2 回から 5 回までの平均質量スペクトルを出力した。

以上の結果、得られた正の標準試料の正および負の質量スペクトルの一例を Fig. 6(a) と (b) に示す。更に、負の標準試料の正および負の質量スペクトルの一例を Fig. 7(a) と (b) に示す。なお、存在が明確なスペクトル

Table 2 Analytical values of the standard mixture sample for positive ion detection measured by ICP technique.

Elements	Analytical values	Elements	Analytical values
Ag	0.01-0.1	Nb	5-20
Al		Nd	
As		Ni	
Au		Os	
B		P	
Ba		Pb	
Be		Pd	
Bi		Pr	
Ca		Pt	
Cd		Rb	
Ce	0.005-0.05	Re	<1
Co		Rh	
Cr		Ru	
Cs		Sb	
Cu		Sc	
Dy		Se	
Er		Si	
Eu		Sm	
Fe		Sn	
Ga		Sr	0.5-2
Gd	1-10	Ta	
Ge		Tb	
Hf		Te	
Hg		Th	
Ho		Ti	
In		Tl	
Ir		Tm	
K		U	
La		V	>5
Li	0.005-0.05	W	
Lu		Y	
Mg		Yb	
Mn		Zn	
Mo		Zr	
Na			

(unit: wt%)

Table 3 Analytical values of the standard mixture sample for negative ion detection measured by ICP technique.

Elements	Analytical values	Elements	Analytical values
Ag	10-40	Nb	5-20
Al		Nd	
As		Ni	
Au		Os	
B		P	
Ba		Pb	
Be		Pd	
Bi		Pr	
Ca		Pt	
Cd		Rb	
Ce	0.5-5	Re	5-20
Co		Rh	
Cr		Ru	
Cs		Sb	
Cu		Sc	
Dy		Se	
Er		Si	
Eu		Sm	
Fe		Sn	
Ga		Sr	1-10
Gd	1-10	Ta	
Ge		Tb	
Hf		Te	
Hg		Th	
Ho		Ti	
In		Tl	
Ir		Tm	
K		U	
La		V	
Li	0.5-5	W	
Lu		Y	
Mg		Yb	
Mn		Zn	
Mo		Zr	
Na			

(unit: wt%)

ルに対しては、元素記号を図中に明記した。これらの質量スペクトルより、次のことが明らかになった。

- 一次イオンエネルギーを変えても、スペクトルパターンに顕著な差は認められなかった。
- Fig. 6(a) に示した正の標準試料の正の質量スペクトルにおいて、質量数が1から300のほぼ全質量数範囲にわたり質量スペクトルが観測される。この

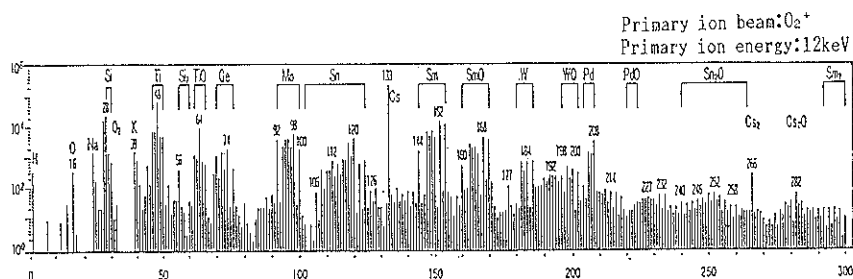
ことより、本標準試料は正の2次イオンのマスキャリブレーションおよびマスチューニング用標準試料として利用できることがわかった。

- Fig. 6(b) に示した正の標準試料の負の質量スペクトルにおいて、全質量数範囲にわたり強いピークが出現している。特に、Si, Ge, TiO, SmO などの特徴ピークが多数出現していることから、本標準

Table 4 Operational parameters of model IMA-3 SIMS.

Primary ion system	Primary ion species	O ₂ ⁺	Cs ⁺
	Accelerating voltage Ion current Beam diameter	10 kV, 15 kV 500 nA 300 $\mu\text{m}\phi$	
Mass spectrum system	Mass range	0~300 amu	
	Scan rate	512 sec	
	Sampling period Detector	50 msec Pulse counting method	
	Polarity of secondary ions	Positive	Negative

(a) Secondary positive mass spectra



(b) Secondary negative mass spectra

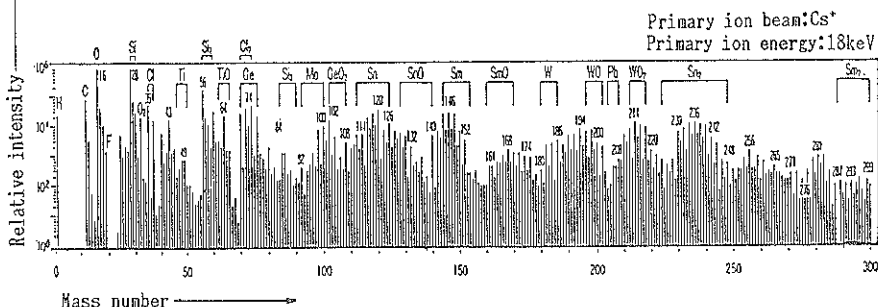


Fig. 6 Mass spectra of the standard mixture sample for positive ion detection.

試料は負の標準試料としても充分利用できるといえる。

d) Fig. 7(b) に示した負の標準試料の負の質量スペクトルにおいて、特徴ピークを含め、ほぼ全質量数範囲にわたって連続的にスペクトルが観測される。この結果、本標準試料は負の標準試料として利用できるとがわかった。

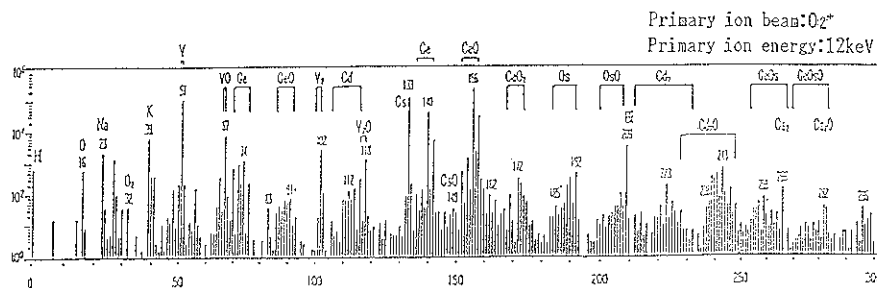
e) Fig. 7(a) に示した負の標準試料の正の質量スペクトルにおいては、全体的に低いピーク強度を示しているが、特徴ピークを含め質量数 1 から 300 の実用範囲にわたって、ほぼ連続的に質量スペクトルが

出現している。これより、本標準試料は正の標準試料としても利用できることを示唆している。

f) Fig. 6(a) と Fig. 7(a) において、Cs⁺ ピークおよびその化合物ピークが観察される。これは最初に、試料を一次イオン種 Cs⁺ で測定したため、試料に Cs⁺ イオンが打込まれていたことが原因である。

g) Fig. 6(a) および Fig. 7(a) において、IMA-3 形の試料室の雰囲気からと考えられる H, O およびその混合成分、またはペレット作製過程で混入されたと考えられる Na および K のピークが観測される。さらに、Fig. 6(b) および Fig. 7(b) において

(a) Secondary positive mass spectra



(b) Secondary negative mass spectra

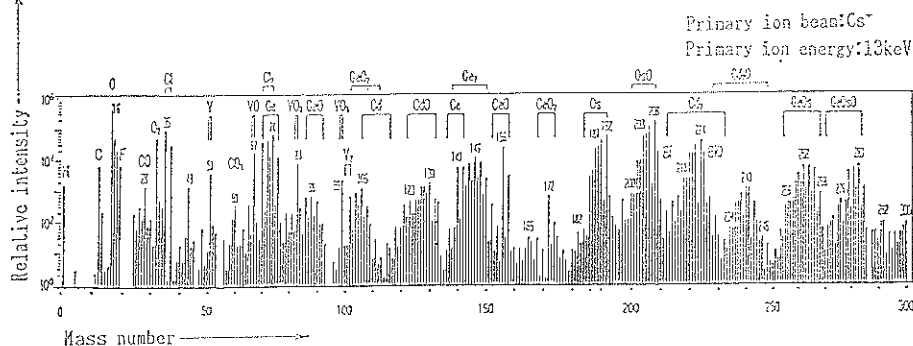


Fig. 7 Mass spectra of the standard mixture sample for negative ion detection.

Table 5 Ratio of peak intensity to depth and relative standard deviation of measured values of several compositional elements.

Element	Ratio of peak intensity to depth*						Standard deviation (%)	Relative standard deviation (%)
	1	2	3	4	5	Average values		
⁴⁸ Ti	1.33	1.12	1.40	1.38	1.49	1.34	9.18	7.94
⁷⁴ Ge	125	112	138	142	136	131	8.32	
⁹⁸ Mo	25.4	24.7	28.8	31.1	29.2	27.8	8.92	
¹²⁰ Sn	81.4	78.7	87.2	93.2	89.3	86.0	6.13	
¹⁶² Sm	14.0	11.4	11.0	12.1	10.8	11.9	9.66	
¹⁹⁶ W	11.1	10.9	12.6	11.4	9.98	11.2	7.56	
²⁰⁸ Pb		2.75	2.93	3.17		2.95	5.83	

* Compositional specific ion intensities normalized with ³⁰Si peak.

も、H、C、FおよびClのピークが観察されている。

次に、深さ方向における各成分元素のピーク強度再現性の相対標準偏差を求めた。正の標準試料を用い、一次イオン種 O_2^+ でプリスパッタした後、深さ方向に正の質量スペクトルを5回繰り返し測定した。そして、得られた各成分元素の特徴ピーク強度を ³⁰Si ピーク強度で規格化して、深さ方向における相対標準偏差を求めた。そ

の値を Table 5 に示す。

更に、同一試料の異なる場所における各成分元素のピーク強度再現性の相対標準偏差を求めた。試料として正の標準試料を用い、一次イオン種 O_2^+ でプリスパッタした後、5か所の異なる場所で正の質量スペクトルを測定した。そして、得られた各成分元素の特徴ピーク強度を ³⁰Si ピーク強度で規格化して、5か所の異なる場所での相対標準偏差を求めた。その値を Table 6 に示す。

Table 6 Ratio of peak intensity to points (a)~(e) in the same sample and relative standard deviation of measured values of the several compositional elements.

Element	Ratio of peak intensity to points (a)~(e)*						Standard deviation (%)	Relative standard deviation (%)
	a	b	c	d	e	Average values		
⁴⁸ Ti	1.80	1.72	2.69	2.21	1.90	2.06	1.72	9.02
⁷⁴ Ge	117	117	113	135	117	120	6.47	
⁹⁸ Mo	24.0	25.5	22.7	28.1	26.5	25.4	11.6	
¹²⁰ Sn	87.4	88.8	97.5	106	91.9	94.3	7.20	
¹⁵² Sm	11.2	12.1	14.8	13.0	12.7	12.8	9.30	
¹⁹⁶ W	10.0	10.7	10.7	10.4	10.8	10.5	2.79	
²⁰⁸ Pb	2.96	3.16	3.76	3.28	3.06	3.24	8.61	

* Compositional specific ion intensities normalized with ³⁰Si peak.

Table 5 および Table 6 より、次のことが言える。

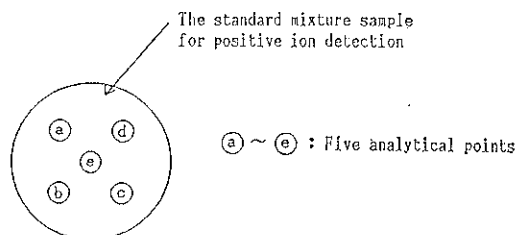
- 成分の7元素に対して、深さ方向のピーク強度に関する相対標準偏差を求め、8%を得た。この値は、本標準試料が質量数校正用混合標準試料として用いるのに、問題ないことを示している。
- 成分の7元素に対して、試料表面の5か所の異なる場所でのピーク強度に関する相対標準偏差を求め、9%を得た。このことより、各成分元素の金属微粒子は SIMS 分析上、問題ない程度、均一に混合していると言える。

負の標準試料に関する結果は省略したが、正の標準試料と同様、深さ方向および同一面の異なる場所における各成分元素の微粒子は良好な状態で混合していることがわかった。

4. 結 言

SIMS における測定の迅速性および測定精度の向上を目的として、質量数校正用混合標準試料の作製および評価を行った。その結果を次に示す。

- Si, Ti, Ge, Mo, Sn, Sm, W および Pb の8元素を成分とする正の二次イオン用混合標準試料を作製して評価した。その結果、質量数1から300の全質量数範囲にまたがり、正および負の両質量スペクトルが得られることを確認した。
- V, Ge, Cd, Ce, Os および Bi の6元素を成分とする負の二次イオン用混合標準試料を作製して評価した。その結果、質量数1から300の全質量数範囲にまたがり、正および負の両質量スペクトルが得られることを確認した。
- 正および負の両標準試料は、昇温脱ガス処理により、O₂⁺, Cs⁺ の一次イオンを照射してもガス放出は殆んど無かった。



- 加圧成形した後、真空焼結処理を行ったので、試料取扱い時の破損は無かった。
- 試料表面の平滑度は 3 μm 以下であり、一次イオン照射による二次イオン引出し効率の差は小さかった。
- 深さ方向に測定した質量スペクトルの再現性に対する相対標準偏差として、8%を得た。
- 同一試料の異なる5か所の場所で測定した質量スペクトルの再現性に対する相対標準偏差としては、9%を得た。

今後の課題として、本標準試料が含有元素の濃度評価用標準試料として、利用できるかどうか検討していきたい。

なお、本研究において、混合標準試料の作製にご協力頂いた日立マテリアルエンジニアリング(株)の小倉慧博士に感謝の意を表します。

文 献

- H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein: Anal. Chem. **49** 13, 2023 (1977).
- 日本化学会: “実験化学講座 続 14 質量スペクトル” 付図1 (1966).