

SNMS (スパッタ中性粒子質量分析法) と そのポストイオン化技術

加 藤 茂 樹

高エネルギー物理学研究所 ㊟305 つくば市大穂1-1

(1995年12月6日受理)

Sputtered Neutral Mass Spectrometry and Its Postionization Techniques

Shigeki KATO

National Laboratory for High Energy Physics, 1-1 Ohho, Tsukuba, 305

(Received December 6, 1995)

ここ5年ほどで急速に発達してきた分析手法にSNMSがある。SNMSは、スパッタ中性粒子を複雑な発生機構が絡む2次イオンから分離し、また、効率よくイオン化して、高定量性と高感度をめざすものであり、様々な手法が提案されてきた。ここでは、ポストイオン化の必要性、具体的な方法、そして、その特徴に関して分析例を引用しながらSNMSを概観する。

1. は じ め に

固体表面がイオン衝撃を受けた場合、2次イオンとしてスパッタされる粒子はわずかで、大部分は中性粒子である(ほとんどの系で99.9%以上)。これらの粒子を利用して、固体の表面と母材の元素組成あるいは吸着物質の組成・構造を得ようとする表面分析法が、それぞれ2次イオン質量分析法(SIMS)とSNMSである。SNMSにおけるポストイオン化とは、スパッタ中性粒子を電磁界で制御可能なイオンにすることをいう。また、実際にはポストイオン化の前にスパッタ2次イオンを除去することも必要である。

SNMSの黎明期はSIMSと変わらない。Honigは、1958年に種々の希ガスイオン(30eV-400eV)でスパッタされたGe単結晶からのGe⁰とGe₂⁰のスパッタ中性粒子を初めて観察した¹⁾。この時のイオン化は電子衝撃法であった。その後、1970年代までに低圧プラズマを使ったスパッタ中性粒子の研究が始まった²⁻⁴⁾。1980年代に入り、Winogradらが共鳴多光子イオン化法を用いたスパッタ中性粒子の検出を初めて行い⁵⁾、続いてBeckerらが多光子非共鳴によるポストイオン化法を報告した⁶⁾。しかし、研究報告例が

増加したのは最近のことである。その理由としては、ポストイオン化技術の重要性に対する認識不足と、高効率が得られるポストイオン化法の開発の難しさが、相互に影響していたと考えられる。一方、SIMSは、スパッタ2次イオンを直接、質量分析計に導入するだけの簡便さによって早くから発展し、マイクロビーム技術の進展と相まって有力な表面分析法として広く使用されている。なお、SNMSには、スパッタ中性粒子のポストイオン化のほかに、蒸発粒子のポストイオン化、そして、適当な励起粒子で表面から脱離した中性粒子のイオン化も含んで、2次中性粒子質量分析法(Secondary Neutral Mass Spectrometry)と称する時もある。

2. ポストイオン化

ポストイオン化のためには、イオンを生成するのに十分な励起エネルギーを与えるならば、原理的にどのような現象でも利用できる。表1に、いままで提案・研究されてきた現象とそれを実現するための具体的なポストイオン化源をまとめた。利用される現象としては、1)熱イオン化、2)光子、電子およびイオンによる衝撃、3)ペニング効果、そして、4)電子のトンネリングである。また、対

応するポストイオン化源は、それぞれ、熱イオン化の場合は高温セル⁷、以下、光子：レーザービームまたは放射光ビーム、電子：電子ビームまたはプラズマ、イオン：スパッタリング用イオンビーム、ペニング効果：プラズマ、電子のトンネリング：強電界である。

いずれのポストイオン化法を用いるにしてもSNMSの高い定量性を得る場合に重要なことは、RES係数の変化をできるだけ抑制するようポストイオン化パラメータを最適化することである。また、その高感度化にとって重要なことは、時間効率を含めたスパッタ粒子の有効収率をできるだけ大きくすることである⁸。ここで、有効収率とは、a)ポストイオン化効率、b)イオン収集効率、c)質量分析計のイオン透過率、そして、d)検出時間効率の積である。c)以外はSNMSにとって特徴的な項で、各ポストイオン化法によって大きく異なる。

表1 ポストイオン化のために提案・研究されてきた現象とそれを実現するための具体的なイオン化源

Phenomena in Use for Postionization	
1. Thermalization	Impact
2. Photon	
Electron	
Ion	Impact
3. Penning Effect	
4. Electron Tunneling	
Sources for Postionization	
1. Thermalization ; Hot Furnace	
2. Photon ; Laser Beam or Synchrotron Radiation	
3. Electron ; Electron Beam, Plasma	
4. Ion ; Sputtering Ion Beam	
5. Penning Effect ; Plasma	
6. Tunneling ; High Electric Field	

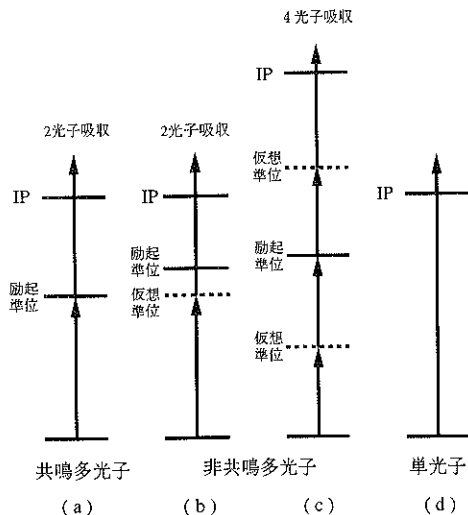


図1 各光イオン化法におけるエネルギーレベルの概念図

以下に、ポストイオン化の具体的な方法と特徴を述べる。

2.1 光イオン化法 (photoionization)

光イオン化は、さらに共鳴多光子イオン化⁹⁻¹⁶、非共鳴多光子イオン化^{6,17-20}、そして、単光子イオン化^{21,22}に大別される。図1にその概念図を示す。光子源としては、高輝度と高光子エネルギーの必要からレーザーあるいは放射光が使用される。レーザーの場合、その光子エネルギーはほとんどの元素の1価イオン化エネルギーより小さいので、多光子吸収過程を通してイオン化を行うのが一般的である。図2は光子ビームによるスパッタ中性粒子のポストイオン化における概念を示す。SNMSでは、光子ビームによりポストイオン化された粒子（軌道1,2）から2次イオン（軌道3）を分離することが重要である。ここでは、試料と引き出し電極間の電界においてイオン化される場所の違いにより、それぞれの粒子の運動エネルギーが異なることを利用する。

図1(a)に示す共鳴多光子イオン化は、励起準位に合った光子エネルギーを選択して励起状態を得る、そして、その状態の寿命（ 10^{-8} s程度）以内に次の光子により電子のエネルギーをイオン化準位（IP）以上に引き上げる、という順序で達成される。また、特定の元素に対する光子の共鳴吸収断面積は非共鳴法のそれに比較して数桁大きく、100%の飽和イオン化は容易である。したがって、逆に光パワー密度をそれほど高く設定しなくても飽和イオン化空間を広くできるため、レーザー光とスパッタ中性粒子との相交確率を大きくすることが可能である。この結果、有効収率が上がり、実際にSi中のInの分析例では、飛行時間型質量分析計との組み合わせで26%の有効収率¹⁹と、9000ショット（5分間）のレーザーパルスにより165pptの感度

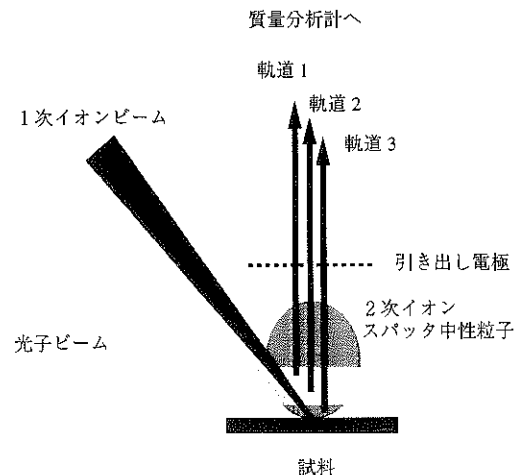


図2 スパッタ中性粒子に対する光子ビームによるポストイオン化の概念図

が得られている¹⁹。ただし、この方法では、予め目的の元素に対する共鳴波長を知っておく必要がある。また、現在、使用波長の切り替えはレーザー色素の交換により数秒で行うことができるが、多元素に対する短時間掃引は複数のレーザービームを用意しておかない限り不可能である。将来、色素レーザー以外の波長可変レーザーや白色光レーザーが実用になれば、それが可能になると思われる。

非共鳴多光子イオン化 (図1(b), (c)) とは、一般に共鳴励起状態と無関係に光子の作る仮想状態 (その寿命は 10^{-15} s程度) だけを通してイオン化が行われるものをさす²⁰。この方法では、共鳴法と異なり共鳴波長を知る必要はなく、ほとんどの元素を分析計の質量掃引だけで観測できるので、多様な分析試料に対応できる。ただし、仮想状態の寿命が共鳴法に比べて非常に短いため、光子密度として極めて大きなものが要求される。したがって、飽和イオン化を前提にする場合、非共鳴イオン化に要求されるレーザーパワー密度は、共鳴イオン化の場合の 10^5 W/cm²程度、単光子イオン化の 10^7 W/cm²程度に比較して、さらに大きな 10^9 W/cm²以上である²⁰。パワー密度を高めるためには、高出力レーザーを使用したり、試料近傍での集光度を高める。しかし、後者の方法は逆に、相交率、最終的には検出効率を下げることにともなる。最近のパワー密度を上げるのにps, fsパルスレーザーが使用され、密度は 10^{14} W/cm²に達している^{24, 25}。このような超短パルスの場合、フラグメント種の発生が少なく、イオン化領域の形状を特定しやすい、多種の元素に対して飽和イオン化が達成されるためRES係数が1に近づく、などの特徴がある。ただし、レーザービームの断面の裾野部分の低い光子密度がRES係数の分散を大きくする問題も指摘されているが、適正な光学素子で対処しうる。

単光子イオン化に用いる光子は、エキシマレーザーやYAGレーザーの高次高調波により発生させる。この方法では普通の多光子イオン化と比較してフラグメント種の発生量が少ないという特徴があり、高分子材料の分析に適している²¹。

なお、高出力レーザーを用いる場合、現在その共振線り返し周波数が低いために検出の時間効率が低いという問題が生じ、分析試料が限定される場合がある。特に、極微量分析やその深さ方向分析が必要とされる場合には分析時間が著しく長くなる。

光子ビーム源として、レーザーの代わりにシンクロトロン放射光 (SR) 施設を用いることも可能である²⁶⁻²⁸。放射光施設からはすべての元素の第1イオン化ポテンシャルを越えるエネルギーの光子を取り出せるので、単光子イオン化が可能である。また、放射光の繰返しは1 MHz

程度であり、現在のレーザーに比較すると非常に高く、時間効率も良い。一方で、一般的な偏向磁場を用いた放射光ラインでの光子数は 10^{16} 光子/cm²/sの桁であり、これから計算される有効収率は 10^{-3} から 10^{-4} である。しかし、光子密度は低エミッタンス加速器とアンジュレータのような高輝度挿入光源の利用によって、現在より2桁から5桁その増加が期待でき、SR-SNMSでも高感度分析の実現可能性は高い。

2.2 電界イオン化法 (field ionization)

電界イオン化だけによるスバツク中性粒子イオン化の報告はない。実際試みられた方法は、予めレーザー光でイオン化準位に近いリユードベリ状態相当の準位に共鳴励起し、その後、 10^8 V/cm程度の直流強電界のもとで、電子トンネリングによりイオン化を行うものであった^{13, 29}。したがって、共鳴法と同様、イオン化の飽和が得られやすいため、光子密度が大きくなってもイオン化効率は高く、元素選択性に優れている。ただし、高電界とレーザー光を狭い空間で併用するため、光と各種電極の幾何学的配置の条件設定と分析条件の最適化に困難を伴う。

2.3 電子衝撃イオン化法 (electron impact ionization)

この方法では中性粒子の電子衝撃によりイオン化を行う^{1, 30-34}。一般に原子、分子の1個イオン化断面積の最大値は100eV付近にあるが、この方法では容易に熱あるいは冷陰極から、その程度のエネルギーの電子をビームとして引き出すことが可能である。ただし、電子の空間電荷制限のために、たとえ、捕捉磁場を用いてもビーム電流密度の増加に限界があり、そのイオン化効率は理論的に低く、実験的にも 10^{-6} ~ 10^{-4} 程度である。しかし、装置が簡便で再現性も良く、RES係数の分散が少ない。図3は電子衝撃イオン化法を用いたSNMSの構造概略図を表す³¹。入射電極から入った2次イオンは2次イオン偏向電極によって除去される。中性粒子は4のイオン化室で電子衝撃によりイオン化される。ここには電子軌道をできるだけ長くするために小型の永久磁石が付けられていてイオン化効率の向上に役立っている。イオン化室では、中性粒子ばかりでなく、残留ガスもイオン化されるため、運動エネルギーの低い気相イオンを5の阻止電極偏心レンズやエネルギー分析器等を通して4重極型質量分析計に導かれる。

2.4 プラズマイオン化 (plasma based ionization)

プラズマイオン化でも、基本的には、プラズマ中の電子衝撃を利用する^{1-4, 35-51}。ただし、グロー放電を用いたSNMSの場合、ペニング効果も大きな役割をもつとされている⁵¹。直流放電を用いる方法は、装置が簡便となるがポストイオン化効率を高めるのが困難である。プラズマをポストイオン化に利用したSNMSとしては、マイクロ

波、高周波プラズマ、そして、電子ビーム励起プラズマを用いたものがある。これらはいずれもプラズマ中の高密度電子によりポストイオン化を行うという点で共通していて、電子衝撃イオン化法に比較して非常に高いポストイオン化効率が得られる ($10^{-4} \sim 10^{-1}$)。電子ビーム励起プラズマは、他のプラズマ法に比較して、電子密度が約2桁高く、また、プラズマ中の電子の一部が電子ビームに由来する高いエネルギー成分を持ち、その制御も電子加速電圧を変えるだけで容易に行える、という特徴をもつ^{41, 47, 49)}。この中で得られるスパッタリングイオン電流は大きく、高速エッチングを維持しながらも低エネルギースパッタリングが可能で、その結果優れた深さ方向分解能を与える。また、最大イオン化断面積が得られる電子の高エネルギー成分が多く存在することは、ポストイオン化効率を高める上で非常に有効である。

2.5 1次イオン衝撃イオン化法 (primary ion impact ionization)

スパッタリングを起こすための1次イオンを用いても、スパッタ中性粒子のイオン化が可能である。この方法は2つに大別され、1つは真空中に放出された中性粒子を1次イオンの衝撃によりイオン化する気相イオン化⁵²⁾であり、もう1つは固体表面あるいは真空中において1次イオンが固体構成元素と化合してイオンを形成するカチオン化あるいはアニオン化である^{53, 54)}。ただし、後者はポストイオン化機構が働いているか否か区別が難しい。どちらの方法もポストイオン化のための特別な工夫を要せず、SIMSがそのまま利用可能なため装置的にはさきわめて簡便であるが、適正な分析条件出しが困難である。カチオン化法の有効収率は 10^{-8} 程度であるが、RES係数の分散が少ない⁵²⁾。一方、アニオン化法でイオン化エネルギーの小さなセシウムを使用した場合、RES係数の分散が大きいものの、 10^{-6} から 10^{-4} 程度の有効収率が得られている⁵²⁾。

3. SNMSの特徴

SIMSの場合、元素間の感度比が非常に大きく、マトリックス効果 (ある元素の感度が母材の種類によって異なる効果) が存在する。しかし、SNMSでは、2次イオンの除去後、中性粒子をポストイオン化するので、固体表面で起こるスパッタリング過程と2次イオン化過程の分離が可能となる。これにより、SIMSの定量性における問題が解決できるばかりでなく、検出感度の向上も可能となる。また、もう1点、SNMSがもつ重要な特徴は、深さ方向分析における深さスケールを正しく測定できることである。

初めに、SNMSの定量性に関して重要な係数である、相対元素感度係数 (Relative Elemental Sensitivity Factor, 以下RES係数と呼ぶ) を定義する。一般的にSNMSでポストイオン化された、ある中性粒子種Xに対する単位時間内での検出粒子数を $N(X^0)$ とすると、

$$N(X^0) = N_p Y_x \alpha_x \eta_x \quad (1)$$

ここで、 N_p は単位時間内で試料をスパッタするイオン数、 Y_x はXに対する部分スパッタリング収率、 α_x はポストイオン化効率 (中性粒子-イオン変換係数 (neutral-to-ion conversion factor, NICF) ともいわれる)、そして、 η_x はイオン光学系全体の透過率である。なお、スパッタされる中性粒子に対して2次イオンの割合が無視できない条件ならば、さらにこれを補正する項として $(1 - \alpha_x^+ - \alpha_x^-)$ を掛ける必要がある (α_x^+ は正または負2次イオン化効率)。また、 $\alpha_x \eta_x$ は、実際使用されているポストイオン化法や質量分析計のイオン光学系に依存する項であり、これを F_x (装置関数と呼ばれる場合もある) とすると、(1) 式は、

$$N(X^0) = N_p Y_x F_x \quad (2)$$

となる。今、スパッタリング平衡の条件のもとでの Y_x は、

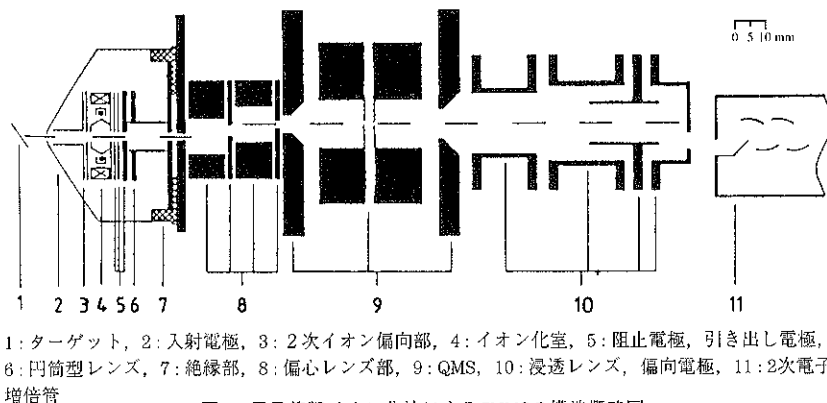


図3 電子衝撃イオン化法によるSNMSの構造概略図

Xのバルク濃度を c_x ，全スパッタリング収率を Y_{tot} とすると，

$$Y_x = c_x Y_{tot} \quad (3)$$

また，XのRES係数を知る上で基準となる中性粒子種R（たとえば，鉄元素）に関しても同様に

$$N(R^0) = N_p Y_R F_R \quad (4)$$

$$Y_R = c_R Y_{tot} \quad (5)$$

と表せる。したがって，(2)～(5)式より，Rに対するXのRES係数は，

$$F_x/F_R = [N(X^0)c_R] / [N(R^0)c_x] \quad (6)$$

となる。プラズマイオン化法については，各種元素のRES係数の理論値まで得られていて，実験値と約1桁の精度で一致している^(42,51)。ここで，中性粒子の質量スペクトルの個々のピークMの検出粒子数を N_M とすると，最終的にXの濃度は次式で与えられる。

$$c_x = [F_M N(X^0)] / [F_x \sum N_M] \quad (7)$$

SIMSと比較したSNMSの具体的な特徴として以下の6点があげられる。

3.1 スパッタリング過程とポストイオン化過程の分離

ポストイオン化は真空中の個々の粒子に対して行われるので，イオン衝撃を受けている固体表面で生じる複雑な化学過程がほとんど関与しない。したがって，SIMSと異なり，表面状態，マトリックスそしてスパッタリング条件から基本的に独立である。このことはSNMSのすべての特徴をもたらす根本になっている。以下に，SNMSの分析上得られる具体的特徴を述べる。

3.2 分析パラメータの影響が少ないRES係数

SIMSに比べ，異なる元素のRES係数に偏差が生じにくいことが定量，半定量分析をする上で大きな特徴である。その分散は各ポストイオン化法や他の要素に依存するが，ほぼ1桁以内である場合が多い^(9, 17, 23, 25, 30～32, 38～41, 44, 47, 49, 50)。また，分析上有効なことは，ある元素のRES係数に着目した場合でもRES係数が分析パラメータによって影響を受けにくいことが重要である。さらに，定量化にあたって，ポストイオン化の条件によって分子の解離が起こりうる場合や，(1)式に補正が必要なほど2次イオンの発生量が多い場合には十分に注意を要する。

3.3 単純な質量スペクトルと深さ方向プロファイル

同一分析条件下ではSNMSの質量スペクトルはSIMSに比べてかなり単純で，観測されたスペクトルから半定量的な組成を直接得ることが可能である。注目している元素と吸着物が試料表面にある場合，SIMSスペクトルで

は本来，吸着元素濃度が小さいにもかかわらず，それらの化合物が数多くのピークと高い2次イオン収率を与える。しかし，SNMSスペクトルではほぼ注目元素のピークのみ，というような例が実際にいくつか報告されている。図4(a), (b), (c)に同一装置で正負2次イオン質量スペクトルと中性粒子イオン質量スペクトルを比較した例を示す³¹⁾。各元素あるいは各分子の相対感度係数に大きな違いがないこと，また，表面不純物による増感効果がないことがわかる。このことは本来のピークの同定を妨げるイオン種の減少をもたらし，最終的に感度と定量性の向上に寄与する。さらに，ポストイオン化のパラメータをスパッタリング条件とは独立に決めることができるので，積極的に複雑なスペクトルを避けることができる。以上のことに

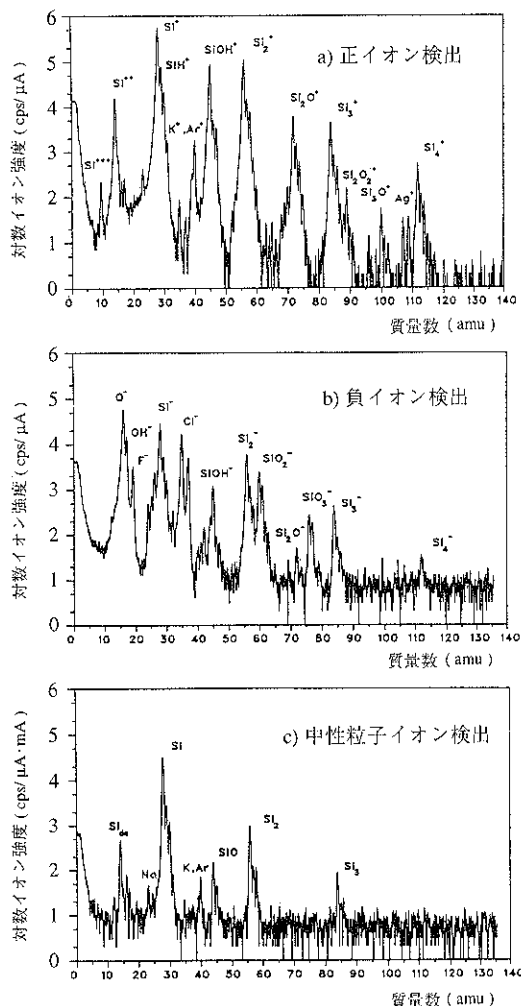


図4 質量スペクトルにおけるSIMSとSNMSの比較。Si(100)表面を3keV Ar⁺イオンで衝撃。残留ガス圧は衝撃用Arも含めて 3×10^{-6} Pa

より3.5で述べるように深さ方向プロファイルも単純となる。

3.4 検出感度向上の可能性

もし、中性粒子に対するポストイオン化効率とそのイオン収集効率の積が2次イオン化効率と2次イオン収集効率の積より大きければ、SNMSはSIMS以上に高い検出感度をもたらすことになる。実際、いくつかの例がすでに報告されている^{10, 11)}。図5は共鳴光イオン化法により得られ

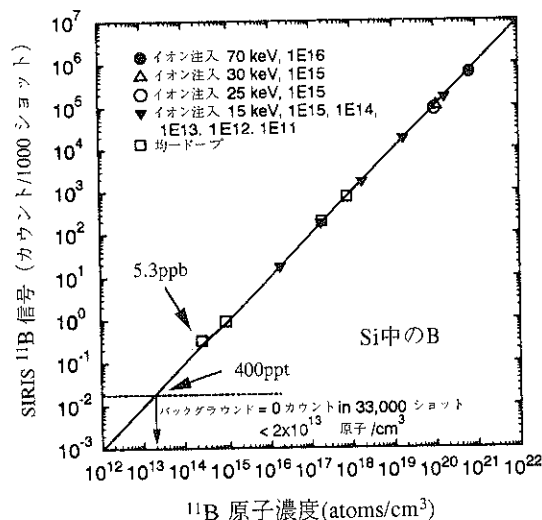


図5 共鳴光イオン化法により得られたSi中のB濃度とB信号との関係。レーザーショットのバックグラウンドは0/33000ショット（約20分）。イオン衝撃は7keV Ar⁺による

たSi中のB濃度とB信号との関係を示す¹⁰⁾。ここでは、測定された5.3ppb(2.7×10^{14} atoms/cm³)の範囲まで感度の直線性が確認され、レーザーショットのバックグラウンドを考慮すると400ppt(2×10^{13} atoms/cm³)の検出限界が期待されることがわかる。この時のスパッタ粒子の有効収率は2.5%であった（ここでは時間効率が考慮されていない）。また、Si中のInの場合は26%の有効収率が報告されている。SIMSの場合、Si中のBの検出における有効収率は 10^{-4} 程度あり、約2桁の感度向上が得られていることになる。

3.5 分析方法の簡素化

Stormsらデータ⁵⁵⁾でも示されているように、試料の表面状態やスパッタリング条件を一定にしても、各元素に対する2次イオン収率が正イオンで5桁、負イオンで6桁以上も異なる。その多くは単元素材料の場合で多元素系材料では事情がさらに複雑になる。

SIMSでは現実的にこの問題に対処するために、1次イオン種や試料の雰囲気工夫する。たとえば、酸素イオンを用いて正イオンを検出し、元素感度比を小さくする、あるいは、酸素イオン照射で感度の十分でない元素に対しては、セシウムイオン照射を用いて負イオンを検出する。多種の元素が含まれていて、濃度ダイナミックレンジも広いと思われる試料の場合は、2つのイオン源と検出系の極性を切り替えて、測定を2回行う必要がある。しかし、この方法は複雑な装置と長い分析時間を要するばかりでなく、濃度定量とその解釈を複雑にする。

この問題は深さ方向分析や3次元分析においてさらに複

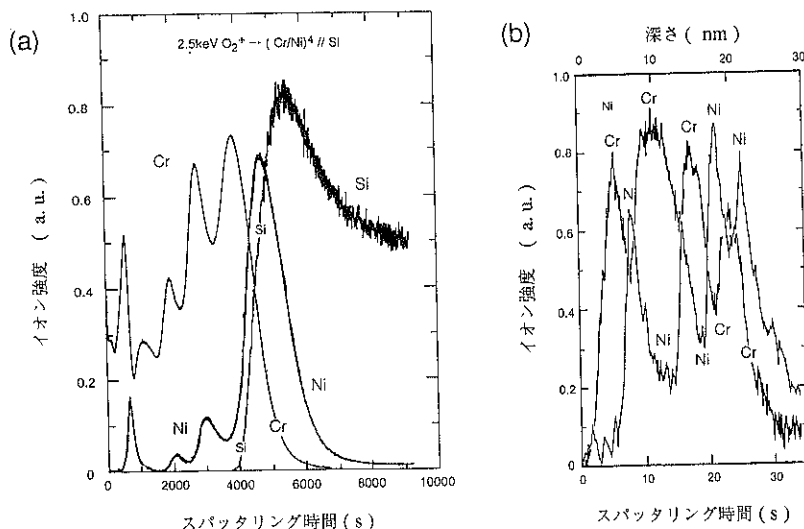


図6 Si(100)基盤上のCr/Ni多層膜（1層3 nm、各4層で全膜厚24 nm）におけるCrおよびNiの深さプロファイル。1次イオンは、(a)のSIMSの場合、2.5keVのO₂⁺、(b)のSNMSの場合、80eV Ar⁺

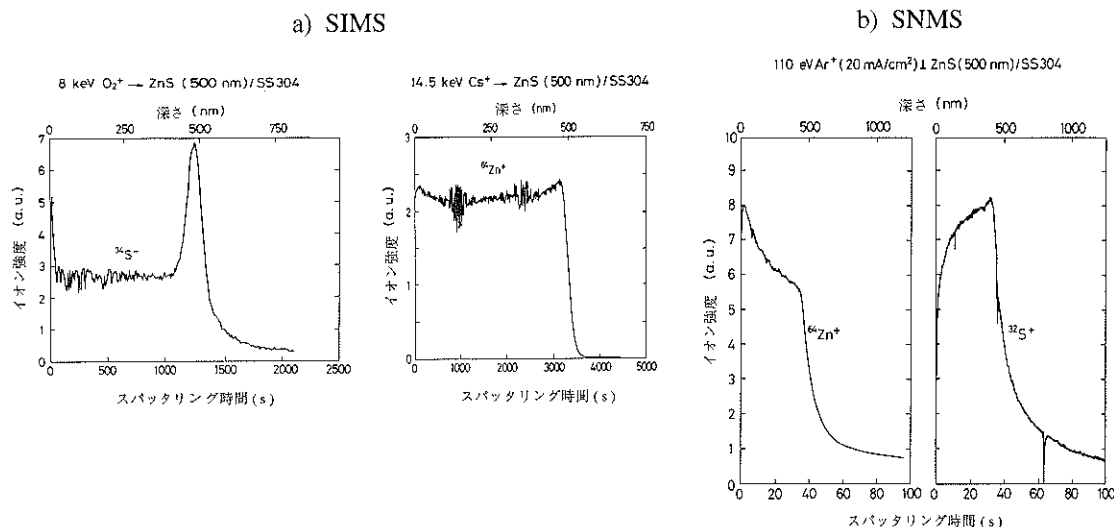


図7 ステンレス鋼上のZnS薄膜（膜厚500 nm）におけるZnおよびSの深さプロファイル

雑になる。なぜなら、それぞれの深さにおいてマトリックスが変わることにより、ある時は本来より高濃度で、ある時は低濃度で観測される可能性が大きい。その結果、プロファイルの形や2次イオンイメージが本来と異なってしまう。動的スパッタの際の2次イオン化効率を知って、それらに補正を加えることは、ほとんど不可能であろう。図6 (a), (b)にその例として、SIMSとSNMSで分析したSi基盤上Cr/Ni多層膜の深さプロファイルを示す⁴¹⁾。(b)におけるポストイオン化法はプラズマイオン化法であり、装置の概要は図10に示されている。SIMSの場合、1層の膜厚がこの10倍以上大きな試料では、その界面での著しいマトリックス効果のためプロファイルが歪んでいるものの、CrとNiの各4層が確認できた。しかし、膜厚の小さなこの試料では、界面でのマトリックス効果が少なくなる前に次の層が表れるため、Crのピークが5つ見えるばかりでなく、各層のピークの高さが大きく異なっている。特にSi基盤との界面ではSiによる増感効果が顕著で、成膜時に予測されたプロファイルともかけ離れた結果となっている。一方、SNMSの場合、S/N比はそれほど高くないもののほぼ同じ感度で3 nmの各層のプロファイルが明確にわかり、特に第2のCr層の膜厚がほかより厚く生成されていることもわかる。

感度を考えて、正イオン検出と負イオン検出により深さ方向分析を独立に行った時は、2つの深さスケールが存在し、これらを一致させてデータを解釈することに困難が生じる。一方、SNMSでは試料を問わず、1回の希ガス正イオンスパッタリングと正イオン検出で十分であり、その実際が簡便となるばかりでなく、深さ方向分析の深

さスケールが1つになるので信頼性が高くなる（ただし、広い濃度ダイナミックレンジを持つ検出器が必要）。図7 (a), (b)にその1例を示す^{27,41)}。試料はステンレス鋼上のZnS薄膜である。(a)のSIMSの場合、十分な感度で分析するためにSは負イオンで、Znは正イオンで測定されている。したがって、1次イオン種もそれに対応した酸素とセシウムイオンが用いられた。(a)では、スパッタ速度が異なり（そのため、深さ校正も2回必要）、さらにマトリックス効果もあって、S⁻とZn⁺のプロファイルの解釈に困難を生じる。一方、(b)のSNMS（プラズマイオン化法）の場合、薄膜中のZnとSのプロファイルについて直接比較が可能となる。

3.6 深さスケールの連続測定

一般的にスパッタリングを用いる深さ方向分析ではイオンスパッタリング電流の変化を最小限にとどめながら、スパッタエッチング開始から終了までの時間とほかの方法で測定した厚みだけを用いて、直線的に深さスケールを表示することが多い。しかし、このことは、特徴的な表面層をもつ材料であったり、多層膜である場合、無視できない問題となる。これは対象材料のスパッタリング収率が途中で変化し、そのため深さスケールが非直線的に変化してしまうからである。図8 (A) (B)の各プロファイルはこの問題点とその解決法を明確に示す例である^{45,46)}。詳細は省くが、(2)式より Y_{tot} の時間依存性は

$$Y_{\text{tot}}(t) \propto \sum N(X^0)(t) / F_x \quad (8)$$

となって、b図が得られ、最終的にbと(7)式よりcのスパッタ深さと原子組成の関係が得られる。深さスケール

ルの非直線的な校正によりその前後のプロファイルがまったく異なり、この校正の重要性が認識できるであろう。もし、その材料の部分的な原子密度もわかれば、他法による深さ校正すら不要となる。このような補正は本来どんな場合でも行われなければならないが、特に試料の部位によって部分スパッタリング収率が大きく異なる時に有効であり、SNMSならではの特徴となる。

3.7 スパッタ中性粒子像

SIMS像は古くから多くの情報を提供してきたが、最近、SNMS像の報告も増加している^{11, 16, 50, 56, 57}。図9(a)は銅基盤に重ねたInグリッドのIn原子像であり、共鳴イオン化法で得られたものである¹¹。1次イオンのGa⁺ビームは50 nmのスポットを持ち、200 nm以下の平面分解能が得られている。また、この時の有効収率は12%にもなり、いわゆる「明るく、感度の良い」像で、その分、静的モードで観測できる時間も長くなる。図9(b)は、銀基盤上に吸着させたBAPをGa⁺イオンビームによって3本の分子状ワイヤーに加工し、観察したBAP分子像である¹¹。中間のワイヤーの幅は800 nmであり、サブミクロンの分子像が可能になっている。2次元、3次元分析では、できる

だけ精度の高い定量性と高感度を両立させるべく、総合力が必要とされる。これまで述べてきたSIMSに対するSNMSの特徴は、最終的にはこのような分析において最も生かされるようになると思われる。

4. 終わりに

SNMSの最近の進歩は著しく、実用的に比較的明快な分析結果が得られている。しかし、一方で、既存のSIMSから発展させるには装置的に制約が多い、ポストイオン化の機構でわかっていない部分がある、そして、装置がまだ高価で複雑である、などの理由でSIMSの代替分析法として十分普及するに至っていない。ただ、先進的な報告例では既に高性能SIMSを上回っていて、無機・有機材料を問わず応用分析例が目覚ましく増加している。また、SNMSは、材料分析手段というだけではなくて、運動エネルギーを持った粒子と固体・液体との相互作用の機構やスパッタ粒子・2次イオン発生に関する機構を明らかにしようとする時に有効な手段である。その際、SIMSと補完的に使うことにより多くの知見が得られるであろう。さらに、ポストイオン化の手法には、2次イオンとの分離、

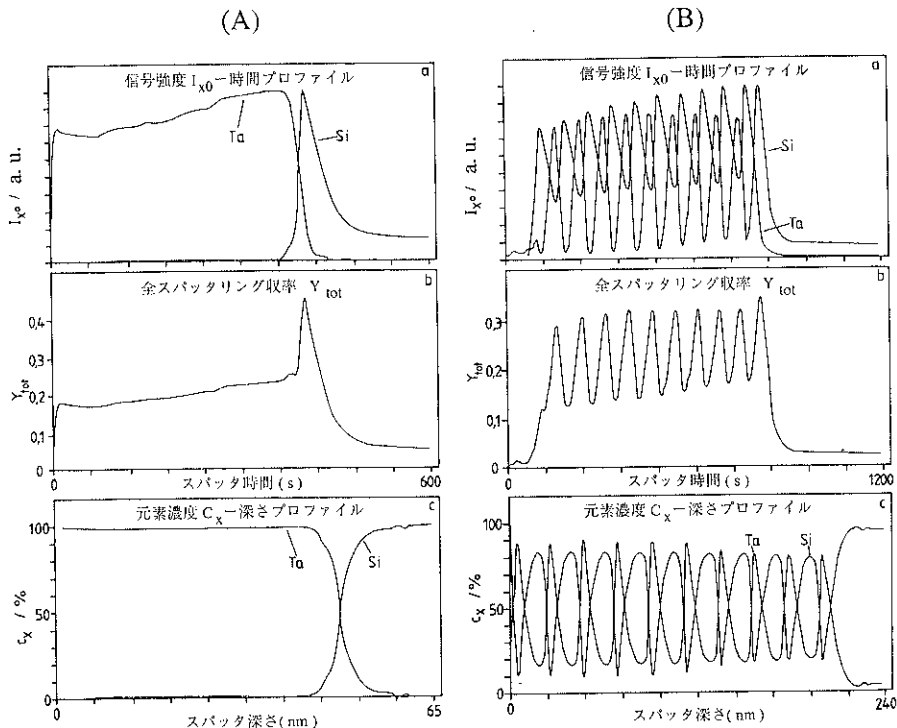


図8 Si(100)基盤上のTa膜(A)およびTa/Si多層膜(B)のSNMS深さプロファイル。金膜厚はそれぞれ50 nm, 200 nmで、Ta/Si多層膜のTa, Si膜は各10層。イオン衝撃は250eV Ar⁺による。a, b, cのプロファイルはそれぞれ、記録された信号強度の時間変化、全スパッタリング収率の時間変化、そして、スパッタされた深さと原子組成の関係を示す

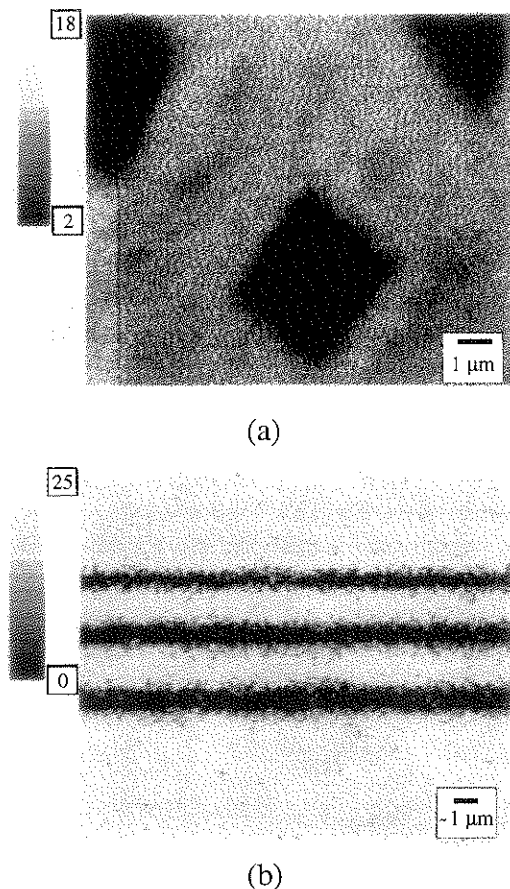


図9 (a) は銅基盤上のInグリッドにおけるIn原子像を示す。
(b) は銀表面に吸着させた炭化水素の1種のBAP(benzo [a]
pyrene: $C_{20}H_{12}$)分子像。1次イオンは(a), (b)とも25keV Ga^+

元素選択性、高効率イオン化というような観点で優れた粒子制御技術がある。これらは、スパッタリングやガス・蒸気による薄膜堆積で新機能材料の創生を行っている分野にも大いに活用できるであろう。以上のような分野からの積極的研究参加を期待しつつ、SNMSの普及と発展を祈りたい。

文 献

- 1) R.E. Honig : J. Appl. Phys. **29**, 549 (1958).
- 2) R.E. Honig : "Advances in Mass Spectrometry" (Pergamon Press, London, 1959) p.162.
- 3) J.R. Woodyard and C.B. Cooper : J. Appl. Phys. **35**, 1107 (1964).
- 4) H. Oechsner and W. Gerhard : Surf. Sci. **44**, 480 (1974).
- 5) N. Winograd, J.P. Baxter and F.M. Kimock : Chem. Phys. Lett. **88**, 581 (1982).
- 6) C. H. Becker and K. T. Gillen : Anal. Chem. **56**, 1671 (1984).
- 7) G. Blaise : Scanning Electron Microsc. **I**, 31 (1985).
- 8) S. Kato : "Proc. of 1st RIKEN Symp. on Postionization Techniques of Sputtered Neutrals" (The Institute of Physical and Chemical Research, Japan, 1990) p.16.
- 9) P. Gelin and J.L. Debrun : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B40/41**, 190 (1989).
- 10) H.F. Arlinghaus, M.T. Sparr, N. Thonnard, A. W. McMahon, T. Tanigaki, H. Shichi and P.H. Holloway : J. Vac. Sci. Technol. **A11**, 2317 (1993).
- 11) N. Winograd : Anal. Chem. **65**, 622A (1993).
- 12) H.F. Arlinghaus, N. Thonnard and H.W. Schmitt : "Microbeam Analysis" (1989) p.180.
- 13) P. De Bisschop and W. Vandervorst : "Proc. of SIMS VI" (John Wiley & Sons, England, 1988) p.809.
- 14) F.M. Kimock, J.P. Baxter, D.L. Pappas, P.H. Kobrin and N. Winograd : Anal. Chem. **56**, 2782 (1984).
- 15) Y. Hashimoto, H. Ogoshi and K. Morita : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B33**, 515 (1988).
- 16) Z. Ma, R.N. Thompson, K.R. Lykke, M.J. Pellin and A.M. Davis : Rev. Sci. Instrum. **66**, 3168 (1995).
- 17) S. Hayashi, Y. Hashiguchi, K. Suzuki, T. Ohtsubo and B.J. McIntosh : Surf. Interface Anal. **17**, 773 (1991).
- 18) C.H. Becker, S.G. Mackay and D.G. Welkie : J. Vac. Sci. Technol. **B10**, 380 (1992).
- 19) S. Ichimura, H. Shimizu, K. Kokubun, H. Hashizume and K. Goto : "IVC-11/ICSS-7" (Cologne, Germany, Sept., 1989).
- 20) Y. Higashi, T. Maruo, Y. Homma, J. Kodate and M. Miyake : Appl. Phys. Lett. **64**, 2391 (1994).
- 21) J.B. Pallix, U. Schuhle, C.H. Becker and D.L. Huestis : Anal. Chem. **61**, 805 (1989).
- 22) C.R. Ayre, L. Moro and C.H. Becker : Anal. Chem. **66**, 1610 (1994).
- 23) J.E. Parks, D.W. Beekman, L.J. Moore, H.W. Schmitt, M.T. Spaar and E.H. Taylor : Inst. Phys. Conf. Ser. **84**, 157 (1986).
- 24) C. He and C.H. Becker : "4th Int. Workshop on Postionization Techniques in Surf. Analysis" (Rust, Austria, Apr., 1995).
- 25) S.W. Downey, M.L. Wise and A.B. Emerson : ibid.
- 26) M. Ohima, S. Maeyama, T. Kawamura, T. Maruo and K. Nagai : J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 2570 (1990).
- 27) S. Kato : "Proc. of 2nd NIRIM Int. Symp. on Advanced Materials" (Nat. Inst. for Res in Inorg. Mater., Japan, 1995) p.213.
- 28) S. Kato, Y. Suetsugu and K. Kanazawa : "4th Int. Workshop on Postionization Techniques in Surf. Analysis" (Rust, Austria, Apr., 1995).
- 29) P. De Bisschop, D. Huyskens, M. Meuris, W. Vandervorst, B. Rasser and F. Costa de Bauregard : "Proc. of SIMS VII" (John Wiley & Sons, England, 1989) p.907.
- 30) H. Gnaser, J. Fleischhauer and W. O. Hofer : Appl. Phys. A **37**, 211 (1985).
- 31) D. Lipinsky, R. Jede, O. Ganschow and A. Benninghoven :

- J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 2007 (1985).
- 32) J. Tumpner, R. Wilsch and A. Benninghoven : J. Vac. Sci. Technol. **A5**, 1186 (1987).
- 33) K. Nagai : Review of Electrical Communications Lab. **36**, 587 (1988).
- 34) R. Jede : "Proc. of SIMS VII" (John Wiley & Sons, England, 1989) p.169.
- 35) J.W. Coburn, E. Taglauer and Eric Kay : J. Appl. Phys. **45**, 1779 (1974).
- 36) K.H. Müller and H. Oechsner : Mikrochim. Acta [Wien], Suppl. **10**, 51 (1983).
- 37) K.-H. Möller, K. Seifert and M. Wilmers : J. Vac. Sci. Technol. **A3**, 1367 (1985).
- 38) W.W. Harisson, K.R. Hess, R.K. Marcus and J.L. King : Anal. Chem. **58**, 341A (1986).
- 39) N.E. Sanderson, E. Hall, J. Clark, P. Charalambous and D. Hall : Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 275 (1987).
- 40) T. Ishitani, N. Sakudo, H. Tamura and I. Kanomata : Phys. Lett. **67A**, 375 (1987).
- 41) S. Kato, S. Hayashi, H. Yashiro M. Hamagaki, T. Hara, K. Aoyagi and S. Namba : Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **B35**, 550 (1988).
- 42) A. Wucher : J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 2287 (1988).
- 43) A. Wucher, F. Novak and W. Reuter : J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 2265 (1988).
- 44) Y. Hasiguchi, S. Hayashi, T. Ohtsubo, S. Kato, H. Hamagaki, T. Hara, K. Aoyagi and S. Namba : Surf. Interface Anal. **14**, 595 (1989).
- 45) A. Wucher and H. Oechsner : Fresenius Z. Anal. Chem. **333**, 470 (1989).
- 46) A. Wucher and H. Oechsner : Thin Solid Films **174**, 133 (1989).
- 47) M. Hamagaki, S. Hayashi and S. Kato : Vacuum **41**, 1730 (1990).
- 48) G. Kampwerth, M. Terhorst, E. Niehuis and A. Benninghoven : "Proc. of SIMS VIII" (John Wiley & Sons, England, 1991) p.563.
- 49) J.W. Bradley and S. Kato : J. Vacuum Soc. Jpn. **36**, 266 (1993).
- 50) W. Bieck, H. Gnaser and H. Oechsner : J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 1 (1994).
- 51) J.W. Bradley and S. Kato : J. Vacuum Soc. Jpn. **38**, 1020 (1995).
- 52) H.N. Migeon and M. Schuhmacher : "Proc. of 1st RIKEN Symp. on Postionization Techniques of Sputtered Neutrals" (The Institute of Physical and Chemical Research, Japan, 1990) p.50.
- 53) Y. Gao : J. Appl. Phys. **64**, 3760 (1988).
- 54) 吉岡芳明 : "セイコー電子SIMSセミナー" (東京, 1992).
- 55) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein : Anal. Chem. **49**, 2023 (1977).
- 56) M. Terhorst, R. Möllers, E. Niehuis and A. Benninghoven : Surf. Interface Anal. **18**, 824 (1992).
- 57) A. Benninghoven : Anal. Chem. **65**, 630A (1993).