無機化合物の Ga⁺1 次イオン TOF-SIMS フラグメント・パターン 推定への同位体存在比導入の試み

李 展平・広川吉之助

アルバック・ファイ株式会社 〒 253 0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

(2001年12月5日受付;2002年2月20日掲載決定)

Consideration of Isotope Abundance in the Inference of Ga⁺ Primary Ion TOF-SIMS Fragment Pattern of Inorganic Compounds

Zhanping LI and Kichinosuke HIROKAWA

ULVAC-PHI, Inc. 370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253 0084

(Received December 5, 2001; Accepted February 20, 2002)

Isotope abundance and sensitivity factors were taken into consideration in the inference of Ga⁺ primary ion TOF-SIMS fragment pattern of inorganic compounds. As most elements have isotopes, the isotope abundance in the inference of TOF-SIMS fragment pattern should be considered. In this experiment, Cu metal and its compounds that include isotopes: ⁶³Cu and ⁶⁵Cu in the ratio of 69.2 vs. 30.8, are employed as measuring samples. Further, a sensitivity factor experimentally obtained is attempted to use.

TOF-SIMS と無機化合物表面

Ga⁺1次イオン TOF-SIMS の表面分析への応用は有機,無機物質による汚染を含んだ半導体表面や高分子材料表面の測定,そしてそれらの imaging などに関する報告が多かった。一方,有機化学における質量分析の応用は各種イオン化法や LC-MS などの開発それらの構造決定への応用と歴史も長く膨大な研究がある。また無機化合物の質量分析では同位体存在比の決定と,その応用の

ような地味な仕事が続けられている。

しかし酸化物など無機化合物材料とその表面測定に関 する報告は比較的少なく,さらに平成11年発行の日本 表面科学会編:表面分析技術選書「二次イオン質量分析 法」の8章 SIMS および SIMS 関連技術の新しい展開 の中に示された SIMS における主要な問題点ならびに SIMS の将来課題などの表を見ると分析化学的にはスペ クトル解析を始め問題が多々あるようである。Bunsen-Kirchhoff で始まると言われ 150 年近い歴史を持つ発光 分光分析で気の遠くなるような数のスペクトル線の出現 挙動と,その励起法に興味を持って来た者にとっては Ga⁺1 次イオン励起 TOF-SIMS のスペクトル線の数は, それほど多くなく,しかも TOF-SIMS スペクトルは化 学情報を与えると言う少々魅力的な紹介文を見て金属を 含む無機化合物表面の TOF-SIMS に足を踏み入れた。 発光分光のスペクトルは原子構造に関する情報を与えて いる筈であるが発光分光分析自体は、あまり、その点に こだわらず応用されて来ている。そのような現実を横目 で見ながら水素を始め全元素を高感度で,しかも同位体 測定も可能である TOF-SIMS のスペクトルは化学情報 を与えている筈と信じて(?)Na,Kの酸素酸塩に少々 例外が認められるものの無機化合物群からの TOF-SIMS フラグメントパターン出現に規則性を見出した。その Key word が化合物構成原子の電気陰性度(電子親和力 の関数)と,それの価数で少しは結合に関する化学情報 を与えているのではないだろうか。

1.はじめに

無機化合物の TOF-SIMS フラグメント・パターン出 現に規則性が認められることは報告したが,そこでは質 量スペクトルにおいて当然考慮されるべき同位体存在比 については殆ど触れなかった¹⁻³)。本報告で⁶³Cu,⁶⁵Cu の2種の同位体を 69.2:30.8 の比較的高い存在比で含む Cu 金属ならびに Cu 化合物を例に取上げ,フラグメン ト・パターンに同位体存在比の導入を試みた。なお,ス ペクトル・パターンの強度分布を,より実測パターンの それに近づけるため,概算ではあるがイオン強度の質量 数依存性すなわち感度係数を実験的に求め,その導入も 試みた結果を簡単に報告する。

2.実 験

仕様装置ならびに測定条件は前報と同様であり^{1,2)}, 装置はTRIFT-II (Physical Electronics), Ga⁺1次イオン TOF-SIMS 装置, Ga イオンは15.0 kV, 600 pA, パルス

E-mail: khirokawa@phi.com

幅 13 ns のイオンを幅 0.6 ns に収束し,その周波数 11 kHz で試料表面上 80 µm × 80 µm の面積を走査した。

試料は Cu 金属,ならびに市販の特級または1級の Cu 化合物などで化合物試料は表面吸着水や水和物を含んで いるが,これらをいわゆる cationization が生じない程度 の厚さに In 箔上に圧着した。

3.結果ならびに考察

Cu, Cu酸化物ならびに Cu 塩化物の同位体含有フラ グメント・ピーク間の強度比を計算すると Table 1 のよ うに示される。すなわち,⁶³Cu と⁶⁵Cu の存在比を p:q とすると Cu₂ の同位体含有のピーク間強度はよく知られ ているように (p + q)², すなわち p²: 2 pq: q² で計算され, ⁶³Cu² の強度を 100 とすると, ⁶³Cu⁶⁵Cu は 89.9, ⁶⁵Cu² のそれは 20.2 となる。

さらに,実測に近いフラグメント・パターンすなわち マススペクトルを得るためには各質量数の位置に出現し たフラグメント強度を装置関数すなわち検出系を含む分 光器の透過関数,それに各種原子より構成されているフ ラグメントのイオン化効率,1次イオン照射により試料 表面上の電場生成ならびに電子移動効率,それにスパッ タ効率そして採用した測定条件におけるマトリックス効 果などの各種パラメータを含んだ係数でイオン強度補正 を行う必要がある。分析操作上これらのパラメータは各

Table 1 Intensity ratio of isotope peaks in combination Cu-Cu, Cu-O and Cu-Cl.

Composition	M^*	(M + 2)	(M + 4)	(M + 6)	(M + 8)	(M + 10)
Cu	100.0	44.9				
Cu ₂	100.0	89.9	20.2			
Cu ₃	74.2	100.0	44.9	6.7		
0	100.0					
CuO	100.0	44.9				
Cu ₂ O	100.0	89.9	20.2			
Cu ₃ O	74.2	100.0	44.9	6.7		
Cl	100.0	32.0				
Cl_2	100.0	64.0	10.2			
Cl ₃	100.0	95.9	30.7	3.3		
CuCl	100.0	76.5	14.2			
Cu ₂ Cl	82.3	100.0	16.7	5.3		
CuCl ₂	92.5	100.0	35.5	4.2		
CuCl ₃	71.6	100.0	51.9	41.8	1.0	
Cu_2Cl_3	54.2	100.0	73.3	26.6	4.8	0.34

^{*:} M: 63Cu, 16O and 35Cl



Fig. 1 Rough estimation curve of sensitivity factor in this experiment. Points are taken from fragments of monomers, dimers and trimers of metals: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Mo, and their oxides, see text.

実験条件で求められ,与えられていれば好都合であるが 現在のところ与えられていない。またマススペクトルに おけるバックグランド差し引きについても考慮が払われ るべきである。

しかし,ここでは Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu そして Mo ならびにそれらの酸化物からのフラグメント強度を y 軸 に,それらの質量数 (m/z)を x 軸にプロットした結果 を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は最小二乗法により:Log { 各 質量数におけるフラグメント・ピークの強度 }= -0.02 { そのピークの質量数 (m/z) }+Log 質量数:0 の時の フラグメント・ピーク強度 } の式で示される。この式よ リ " 概算的感度係数 "を求め,それを応用した^{1,2}。こ こで,特に " 概算的感度係数 "と表現したのは前述のよ うに本実験条件で測定した酸化物試料はもとより金属試 料の表面が,ある程度酸化され表面特性が類似していた ためか Fig. 1 に示すように,感度係数を求めるための式 のばらつきがほとんど + / - 20% 以内に入ったためであ る。厳密には発光分光を始めとする定量的分光測定のよ うに各物質(実用的には最大量マトリックスの場合が多 い)について実試料測定と同じ測定条件で前述の各種パ ラメータを含んだ正確な感度係数を求めて使用するべき である。

これら同位体存在比と感度係数を考慮に入れた推定フ ラグメント・パターンと実測フラグメントピークから Ga あるいは酸素など汚染ピークを除いたフラグメン ト・パターンを同時に Fig. 2,3,4 に示す。除いた汚染 ピークは(m/z:200 210)間の Cu₃に対する GaCu₂,(m/ z:140 150)間の Cu₂O に対する CuGaO,(m/z:220-230) 間の Cu₃O₂ に対する Cu₂GaO₂ そして(m/z:259 269)間 の Cu₃Cl₂ に対する Cu₂Ga, Cu₃Ga などのピークである。

同位体存在比と,+/-20%の範囲内にばらつく "概 算的感度係数"の導入によっても,かなり実測に近いフ



Fig. 2 Mass spectra of Cu inferred considering isotope abundance (top) and that of observed (bottom).



62

Fig. 3 Mass spectra of CuO, positive ion (left) and negative ion (right); inferred considering isotope abundance (top) and observed (bottom).



- 63 —

Fig. 4 Mass spectra of CuCl₂, positive ion (left) and negative ion (right); inferred considering isotope abundance (top) and observed (bottom).

ラグメント・パターンを得ることが可能であった。しか し,すでに報告したように Cu²⁺化合物の場合には Ga イ オン照射のため試料表面に存在する Cu²⁺が Cu⁺に還元 される可能性がある²⁾。本実験結果でも CuO からの Cu₂O, Cu₃O 正イオンフラグメントの強度減少傾向,そ して Cu₂O 負イオンフラグメントの出現,さらに CuCl₂ からの CuCl, Cu₂Cl 正イオンフラグメントの減少傾向と Cu₂Cl 負イオンフラグメントの増加傾向挙動が認められ た。

4.ま と め

無機化合物の TOF-SIMS フラグメント・パターン出 現の規則性は同位体存在比ならびに概算ではあるが実験 的に求めた感度係数の導入により,当然のことながらよ り実測に近いフラグメント・パターンの推定が可能であ った。もちろん Mo や Pt などのように多数の同位体を 持つ元素に対しては数次にわたる計算も必要である。

文 献

- 1) 李 展平,星 孝弘,広川吉之助:表面科学 21,651 (2001).
- K. Hirokawa, Z. Li and A. Tanaka: Fresenius J. Anal. Chem. 370, 346 (2001).
- 3) 李 展平,星 孝弘,広川吉之助:表面科学 23,209 (2002).