

イオンマイクロアナライザと固体分析への応用

—IMA-2 の開発とその応用—

Ion Microanalyzer and Its Application to Solid Samples

青木 伸吾*
Shingo Aoki

平野 徳郎*
Tokuo Hirano

藤原 光夫*
Mitsuo Fujiwara

中村 一光*
Kazumitsu Nakamura

中嶋 康雄*
Yasuo Nakajima

土井 紘**
Hiroshi Doi

近藤 敏郎**
Toshio Kondô

田村 一二三**
Hifumi Tamura

要 旨

固体試料を分析する方法として、試料を真空中でイオン衝撃し、試料から放出される2次イオンを質量分析法より検出するイオンマイクロアナライザが開発された。本報告では装置の構成、性能および固体分析への応用について述べている。

1. 緒 言

固体分析において従来用いられていた代表的な分析機器としてはX線マイクロアナライザ (EPMA) とスパーク形質量分析器がある。EPMA は非破壊的な微小部分分析に特長があり、スパークソース質量分析器は破壊的な分析方法ではあるが非常に高感度な分析が可能である。イオンマイクロアナライザ (IMA) はこの二つの分析機器の特長を合わせ持っている。すなわち EPMA における1次電子線をイオン流に置き換え、微小部分分析の特長をもちながら、X線分光器を質量分析計に置き換えることによって、高感度分析を可能にしたものである。

IMA は国外で二、三の製品化が報告されているが、国内では初めての製品であり、製品化にあたって多くの在来技術が利用されるとともに、新技術の開発が行なわれた。本報告においては IMA の原理、特長装置の構成、製品化における応用データおよび知見を紹介する。

2. IMA の原理と特長

一般に真空中において固体表面がイオン衝撃を受けると、その照射試料の表面の原子がスパッタされ、スパッタされた試料原子の一部はイオン化する。この2次イオンを分析しようとするのが IMA の原理である。この原理図は図1に示すとおりである。IMA-2 においては1次イオンビームを知る手段として、2次イオンのほか2次電子を用いている。すなわち走査形イオン顕微鏡 (走査形電子顕微鏡と類似、1次ビームとして電子の代わりにイオンビームを用いる。) の映像信号として2次電子を利用する。図2は製品化された IMA-2 の外観図である。

IMA の特長は IMA の原理としてのイオンスパッタとイオン検知器としての質量分析計によるものが多いが、特に次のような特長をあげることができる。

(1) 高い検出限界

組成のよく知られた半導体材料 Si 中に拡散された不純物 B を分析した結果、数十 ppb という高い検出能力を持っている。

(2) 薄膜の分析に適していること。

非常に薄い蒸着膜などの高感度分析ができ、しかも下地の影響を受けずに分析できる。

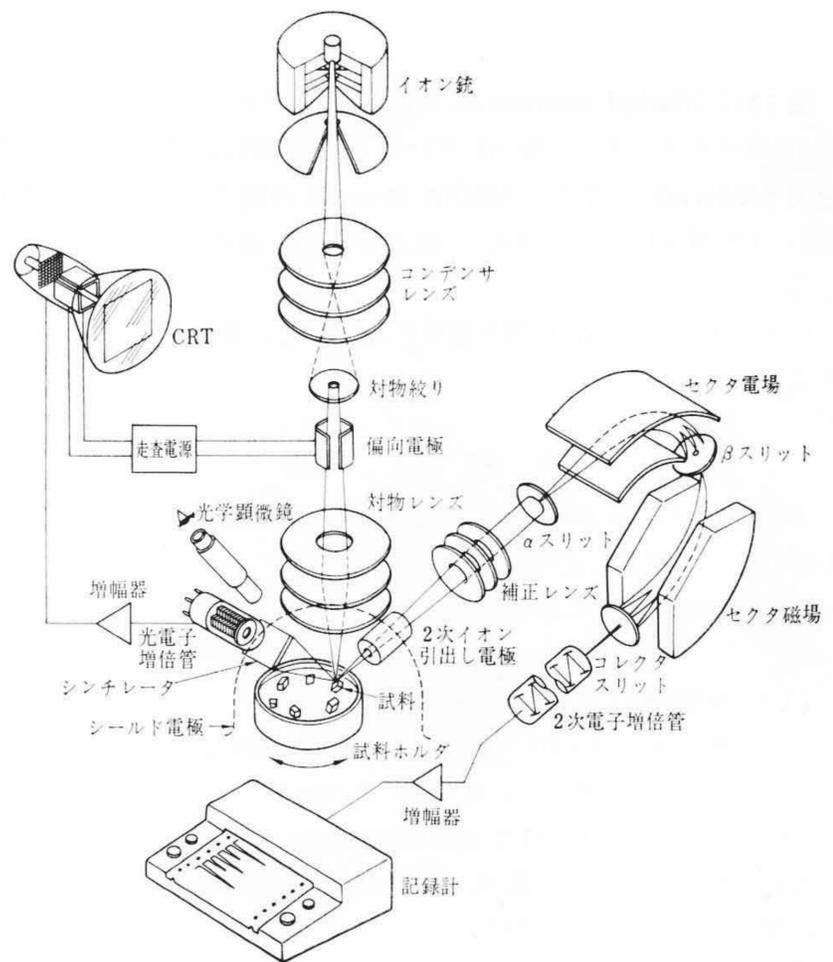


図1 IMA の原理図

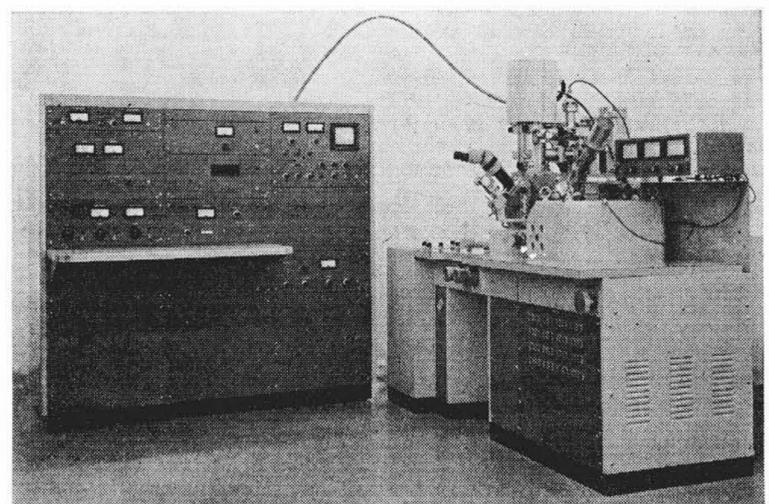


図2 IMA-2 の外観図

* 日立製作所那珂工場

** 日立製作所中央研究所

(3) スパッタリングによって深さ方向の分析ができること。

スパッタリングの速度を数オングストローム/秒から数十オングストローム/秒まで選択でき固体の表面から内部への元素分布を知ることができる。

(4) 微小部分の分析ができること。

イオンプローブ径は2 μm から500 μm まで選択でき、必要なスポットサイズで微小部の分析ができる。

(5) 同位体比の測定ができること。

2次イオンの検出を質量分析計を用いて行なうために、検出されるイオンは質量-電荷比として表示される。このことにより各元素の同位体が測定される。

(6) すべての固体試料の分析ができること。

特に試料に処理を施すことなく常温で固体であれば導体、半導体および絶縁物のすべてが分析対象となる。しかも軽元素から重金属まですべての元素を検出することができる。

(7) 多くの情報が得られること。

以上の特長に加えて負イオン分析、2次イオンエネルギー選択による表面吸着物の分析などがあり、以上のIMAの分析手法の組合せによって総合的な情報を得ることができる。

3. 装 置

IMA-2は、(1) 1次イオン照射系(イオン銃を含む)、(2) 試料室、(3) 試料観察系、(4) 2次イオン分析部、(5) 電源部および(6) 排気系より構成されている。上記各部の機能について述べる。

3.1 1次イオン集束系

3.1.1 イオン銃

イオン銃はIMAにおいて照射すべき1次イオンを発生する部分であり、イオン銃として要求される事項は多いが次の諸点が重要である。

- (1) 大電流のイオン流が得られること。
- (2) 高輝度であること。
- (3) 安定度がすぐれていること。
- (4) 発生するイオンのエネルギーが均一であること。
- (5) 構造が簡単で小形であること。
- (6) 消費電力が小さいこと。
- (7) 大容量イオン銃に避けられない放熱を考慮していること。
- (8) 保守、部品交換が容易であること。

以上のような観点からIMA-2では改良形デュオプラズマトロン形イオン銃を採用している。これは従来のものが(3)の点で難点があったものを制御電極を新たに加えることにより改良したものである。図3および図4は改良形デュオプラズマトロン方式イオン銃の外観図およびその構造図である。この改良方式によってイオン流の変動は $10^{-3}/30$ 分以上に押えられた。イオン銃の安定度はIMAにおいて再現性のよい分析を行なうために非常に重要である。

1次イオンの加速電圧は2次イオン放出能(ions/ion)を考慮して0~15kVの範囲で任意に変えられるようにしてある。

3.1.2 1次イオン集束系

イオン銃より放射されたイオン流は加速されて2段の縮小レンズ系を経て試料上に照射される。

縮小レンズ系は従来の磁界形レンズの代わりに静電界形レンズが使用されている。これは前者が質量電荷比(M/e)に応じた集束作用を持つため、イオン流集束に強磁界を必要とし、著しく大きなレンズとするのに比べ、後者では荷電粒子の電荷のみに対応した作用を与えるため、IMAにおいては電界レンズが用いられる

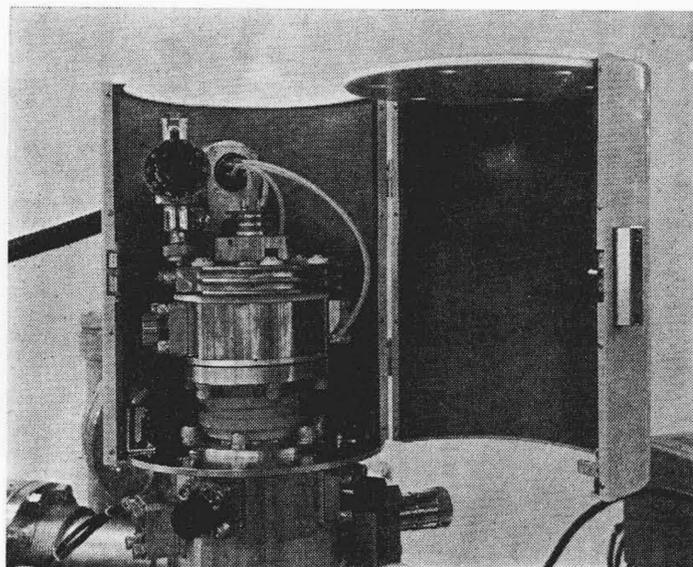


図3 改良形デュオプラズマトロンイオン銃

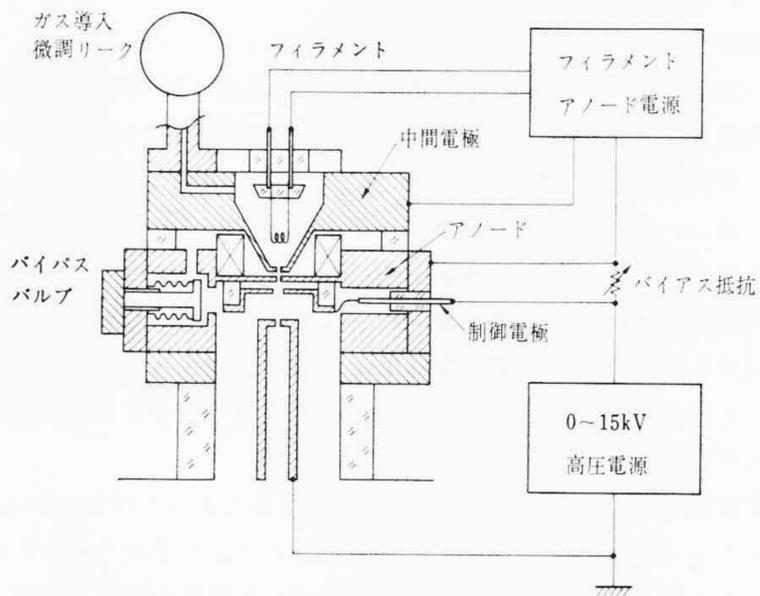


図4 改良形イオン銃の構造図

ことになった。

1次イオン集束系としてはレンズ系のほか1次イオン偏向電極、絞りおよび機械的軸調整機構などが含まれるが、全体として小形で必要な縮小率が得られることを目標として設計されている。集束系の概要は以下のとおりである。

1次イオンパス	460 mm
電界レンズ印加電圧 V_L	$0 \leq V_L \leq V_a$ V_a : 加速電圧
総合縮小率	1/80

3.2 試料室

試料室には試料微動、試料交換機、2次イオン取出電極、2次電子検出器などが含まれる。試料微動装置としては試料の近傍を高真空に保つために高真空で作動し、微動範囲が大きく、かつ微動の精度の高いものが必要である。この要求に沿って、微動におけるしゅう動部を真空外におき、ベローズのたわみを利用した新しい装置を開発した。この試料微動装置の性能は以下のとおりである。

試料微動	X, Y, ZおよびR
微動範囲	XおよびY (水平方向) $\pm 5 \text{ mm}$ Z (垂直方向) $\pm 2 \text{ mm}$ R (回転) 360°
微動精度	X, Yについて $\pm 10 \mu\text{m}$

試料ホルダは外径32mm高さ20mmの大きさ(容量)の試料を装着できる。試料交換は試料微動と同じ方式の試料交換器によって行なわれる。図5はその外観図である。試料交換機が保持しているのは試料ホルダである。試料ホルダには標準試料サイズとして10mm ϕ 以下の試料が6個取り付けられるようになっている。また必要に応じて、30mm ϕ 程度の試料を取り付けることも可能である。

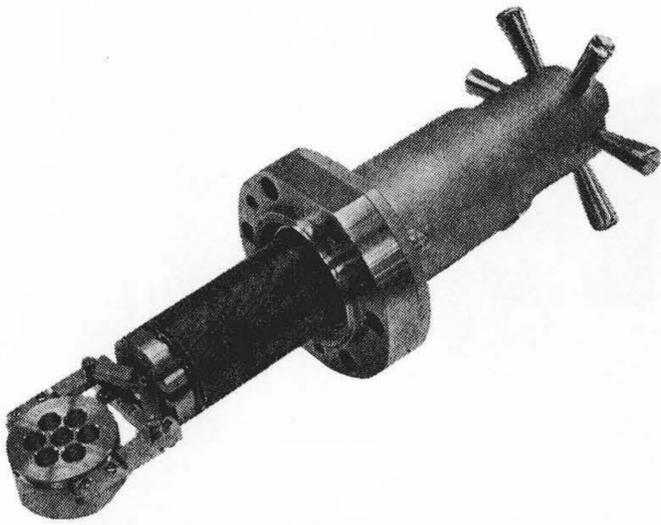


図5 ベローを用いた試料交換機

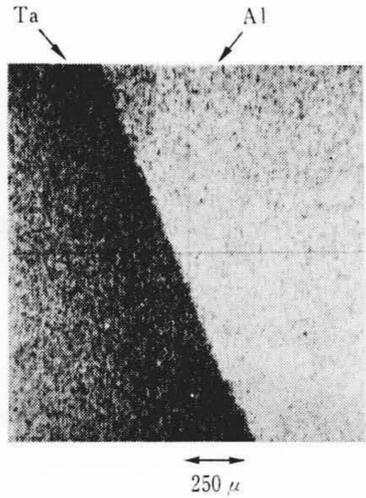


図6 イオンの種類による2次イオン濃度分布像

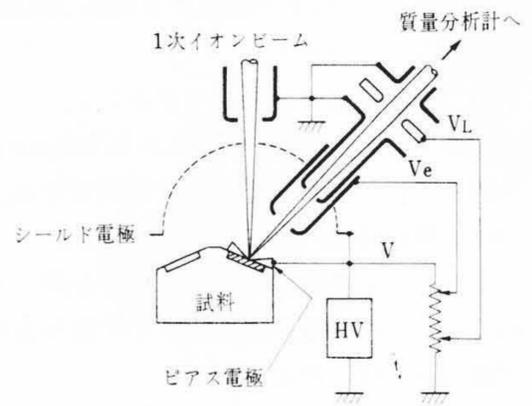


図7 2次イオン引出電極の構造

3.3 試料観察系

試料の観察は光学顕微鏡と2次電子像ディスプレイによって行なわれる。試料室前面に観察窓があり、像倍率120倍の光学顕微鏡が微動ラック上に置かれ、イオン衝撃されている試料の観察ができる。分析位置の決定は1次イオンビームをけい光板などの発光物質に照射し、光学顕微鏡を媒介として試料の所定位置を試料微動によって決定する。しかしスポット径が小さくなった場合はこの方法では困難となるため、1次イオンビームを偏向電極によって走査し、試料から発生する2次電子を検出し、この信号をCRT上に表示することによって行なわれる。この方法によって最小2μmの微小部における試料の分析が可能である。

2次電子の検出はシンチレータ、ホトマルによって行なわれるが、シンチレータへの印加電圧を逆転することにより2次イオンを検出することが可能となり、元素によるイオン化効率の違いを利用して2次イオンの濃度分布像を観察することができる。その一例として、AlとTaの分布像を示すと図6のようになる。

3.4 2次イオン分析部

イオン衝撃によって発生する2次イオンは数電子ボルト～数十電子ボルトの初期エネルギーを持っているため、エネルギー分散器としての扇形電場を備えた二重収束質量分析計が用いられている。

高感度なIMAとしてその分析部に要求されることは

- (1) 試料から密度の高い2次イオンが発生すること。
- (2) 発生した2次イオンを効率よく分析し、検出すること。

という2点に要約されるが、(1)は1次イオン照射系によって決定されているため、分析部としては次のような装置的な改良を行なって、2次イオンの分析効率を高めている。

- (a) ピアス形構造の引出電極によってイオンの引出効率と利用効率を上げたこと。
- (b) 二重収束質量分析計のイオンパスを短くとり、かつ分解能を最大にする配置を選んだこと。

上記(a)による感度の向上は、従来のものに比べて約80倍である。このピアス電極構造を示したのが図7である。(b)については二重収束質量分析計のイオン光学系の諸定数を以下に記す。

イオン軌道長	815 mm
電場半径	150 mm
磁場半径	125 mm
分解能	300

2次イオン検出器は16段ダイノード2次電子増倍管である。2次イオン信号は高利得増幅器をへてレコーダ、ビジョーダ、オシログラフなどで記録されるが、出力信号のダイナミックレンジが $10^6 \sim 10^7$ 以上もあるため、対数増幅器によって6けたの対数変換表示をすることも可能である。さらに、検出感度の向上を目的として微小信号

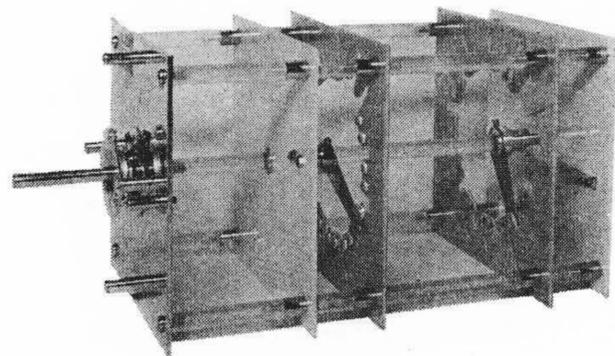


図8 15kV 耐圧スイッチ

をパルスとして検出するパルスカウント方式も考慮されている。

3.5 電源部

電源部には、1次イオン加速電源、2次イオン分析部の電源などが含まれ、分析部本体とは独立して配置されている。電源部で特に問題となったのは、レンズ系の調整スイッチ、マスマーカなどである。静電レンズは、高圧をレンズに印加すること、調整のための耐高電圧スイッチを必要とした。この目的のために15kV耐電圧のMBB方式スイッチを開発した。図8はその外観である。また出力信号が質量-電荷比によって表示される場合、その位置をレコーダ上にマークし、質量数をデジタル表示をするためにマスマーカを採用している。このマスマーカの特長は検出部にホール素子を用いているため応答性が良いことである。電源部全体の系統図は図9に示すとおりである。

3.6 排気系

IMA-2では4系統の排気が用いられている。この排気系の操作は圧搾空気を利用したバルブコントロールによって行なわれている。イオン銃におけるガス導入が試料室へ悪影響を与えないように、1次イオン照射系には2段の差動排気を行なっている。排気には不活性ガスの使用においてもじゅうぶんな排気能力を持つコールドトラップ付き油拡散ポンプを採用した。試料室および分析部の排気は現在、油拡散ポンプによって行なっているが、試料近傍を清浄な真空にする必要からイオンポンプへの切替が可能である。IMA-2の構成にあたって、高真空分析機器という立場から真空シールは常時開閉を必要とする二、三の部分を除いてすべて銀および金ガasketを用いている。全排気系統図は図10に示すとおりである。

4. 性能の検討

IMA-2についての基本的な性能を検討するため以下に述べる二、三の実験を行なった。その結果は下記のとおりである。

4.1 1次イオンビームの安定性と最小スポット径の確認

ビームの安定度と一次イオン集束系を検討するために1次イオンビームを最小に絞って試料の2次電子像を観察した。この結果、1

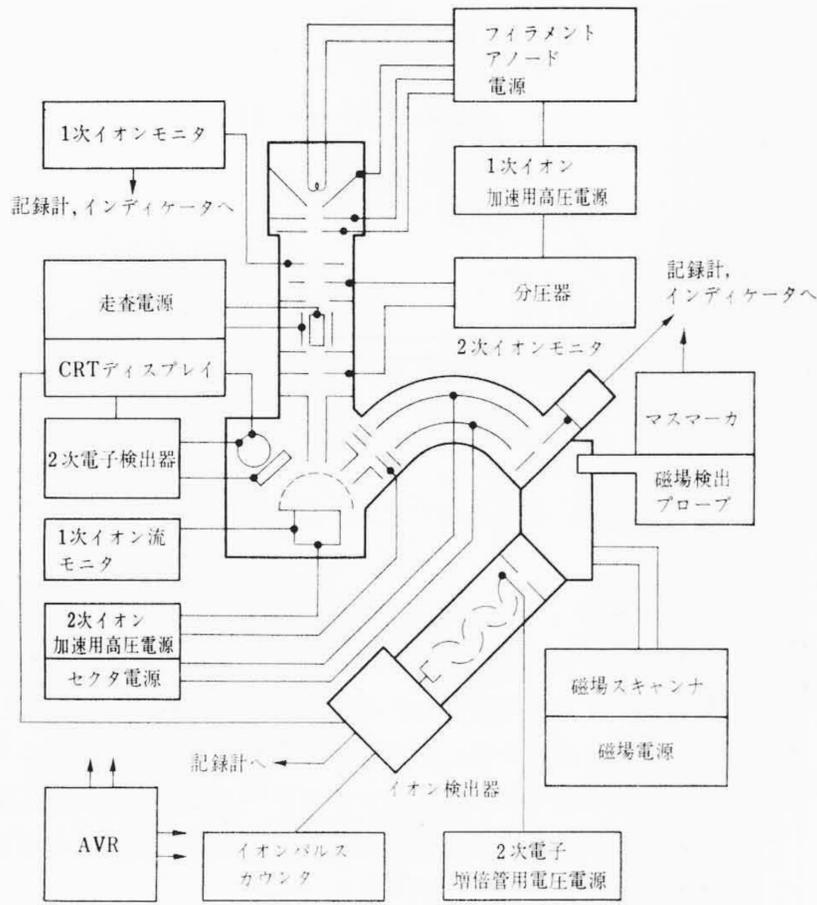


図9 電気系統図

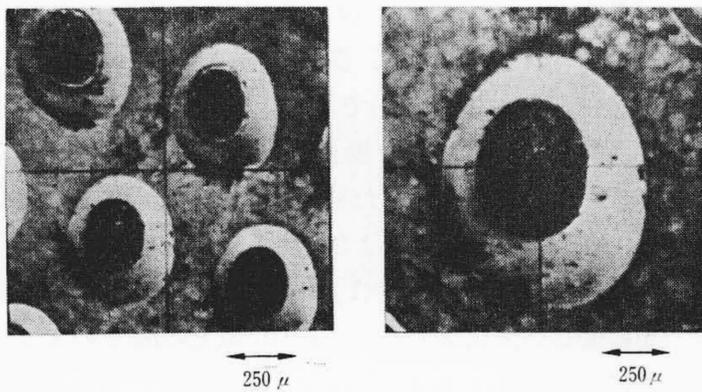


図11 カラーTVのシャドウマスクの2次電子像

次イオンビームの安定性と集束は、一応の目標に達していることがわかり、イオン銃、集束系の基本設計が正しく、電源の安定度も良好であることが確かめられた。2次電子像の一例としてカラーTVのシャドウマスクの表面像を図11に示した。図より約2 μ m以下の分解能が得られていることがわかる。

4.2 質量分解能

分解能は全元素を分析するという意味から、300以上を目標として質量分析計を設計した。分解能テストの結果は図12に示すとおりである。用いた試料はステンレススチールであり、実験条件は図中に示したとおりである。分解能として約450が得られており、所期の目的を達成することができた。

4.3 2次イオン分析の安定性

均一な試料から得られる2次イオンのマススペクトルは、イオンスパッタによる時間的な変化がないはずである。総合的なIMAの安定度のテストのために、GaAs単結晶からのGa同位体の分析を行ない再現性の良いデータが得られた。このことから、同位体の分析に対しても良好な結果が得られることが期待される。図13は再現性テストの実験結果を示したもので、約2%以下の再現性が得られている。

4.4 検出感度

IMA-2による最小検出濃度の検討のために高純度シリコン中の不純物Bの分析を行なった。実験結果は図14に示すとおりである。実験条件は、1次イオン加速電圧が10kV、イオン電流が6 μ A、ス

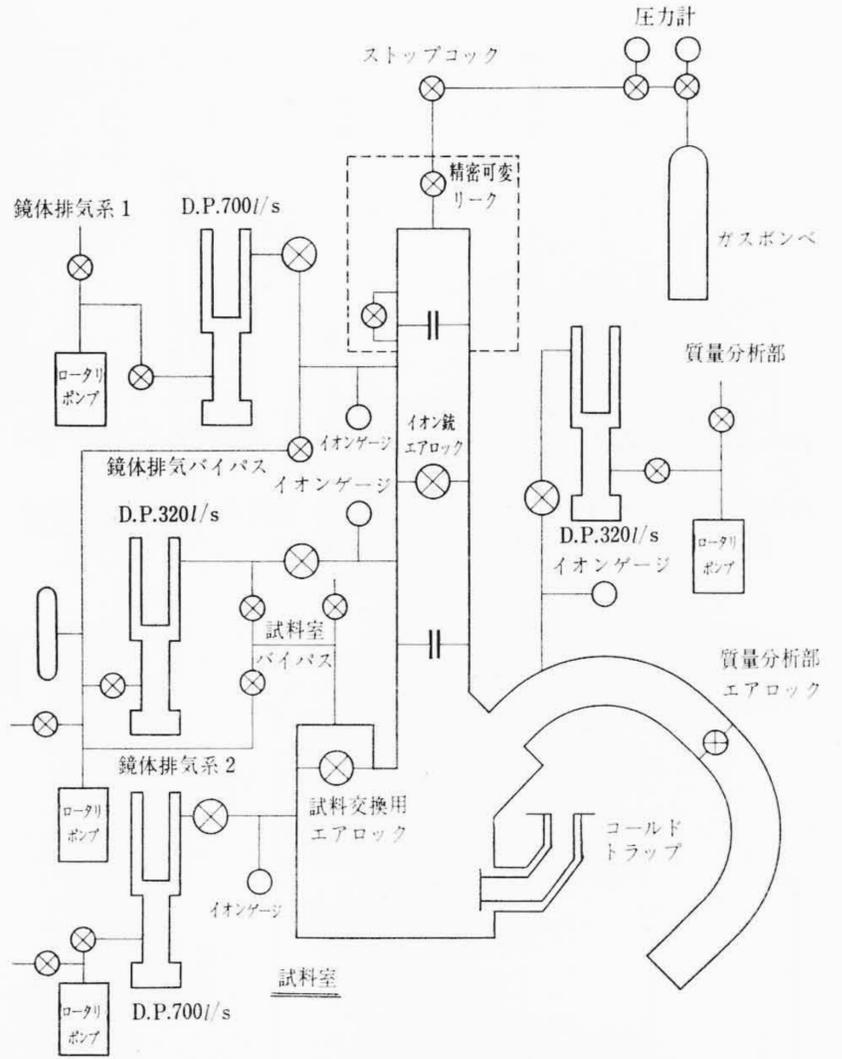


図10 排気系統図

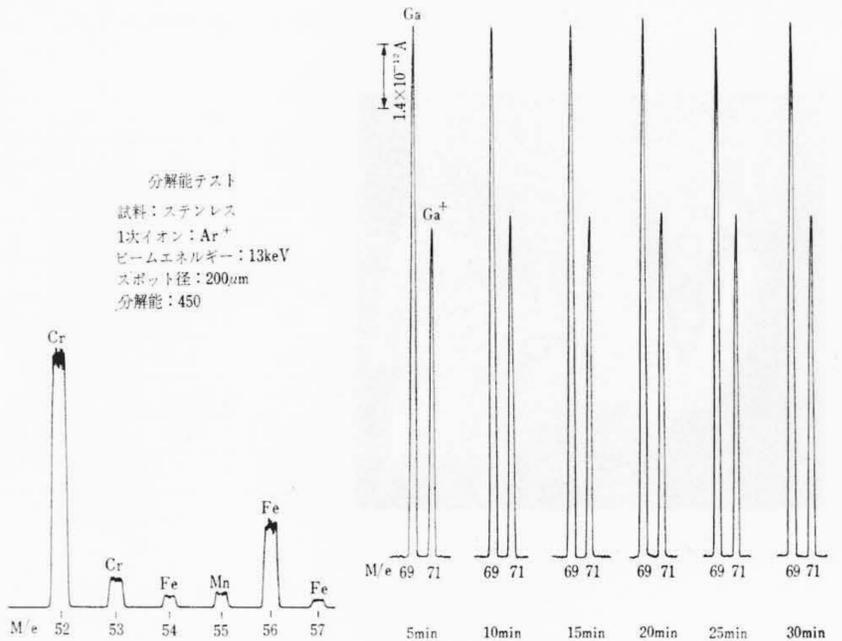


図12 分解能テスト

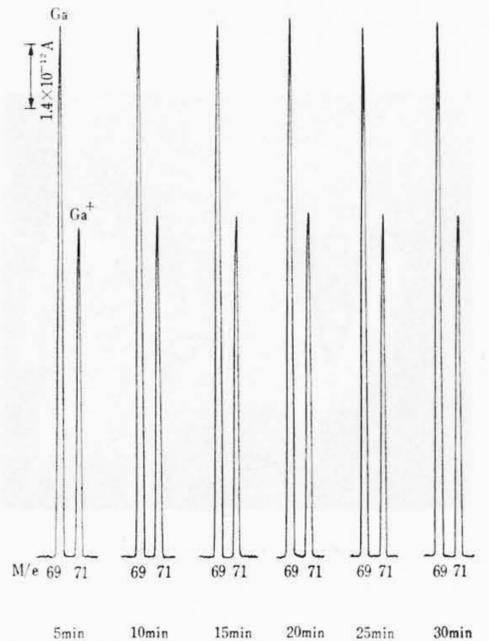


図13 再現性テスト

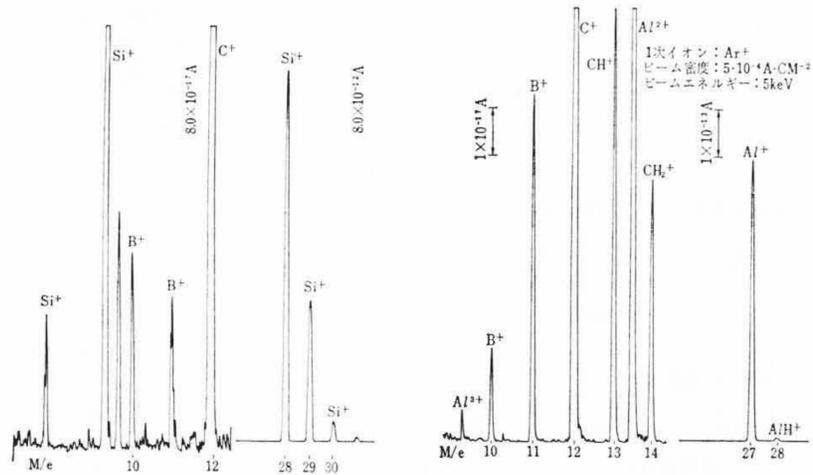
ポット径が200 μ mである。図より数十ppmのBが検出されていることがわかる。

5. 応用例

IMAの分析においてはその分析目的に応じて、1次イオンのスポット径の大きさ、密度、加速電圧のほか2次イオン質量分析計の設定条件を変えて行なった。以下に示す応用例はその代表的なものであるが、実際にはこれらの分析手法の組合せによって、総合的な分析結果の判断を行なうことが必要である。IMAの応用分野としては、金属、半導体、薄膜など各種の分析があげられるが、ここでは特に、薄膜、絶縁物、微小部分分析、正負イオンによる分析結果について述べる。

5.1 薄膜の分析

薄膜の分析においては1次イオンビームの密度が低いことおよび



(Si中のBの量は $9.8 \times 10^{14}/\text{cc}$ である)
図14 検出感度テスト

図15 500 ÅのAl蒸着膜の分析例

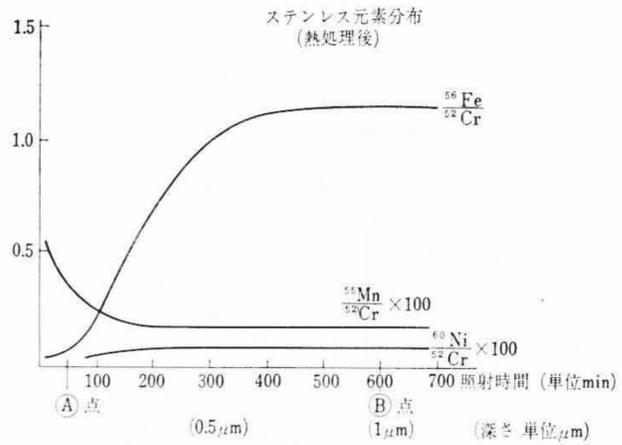


図16 深さ方向の元素分布の分析例

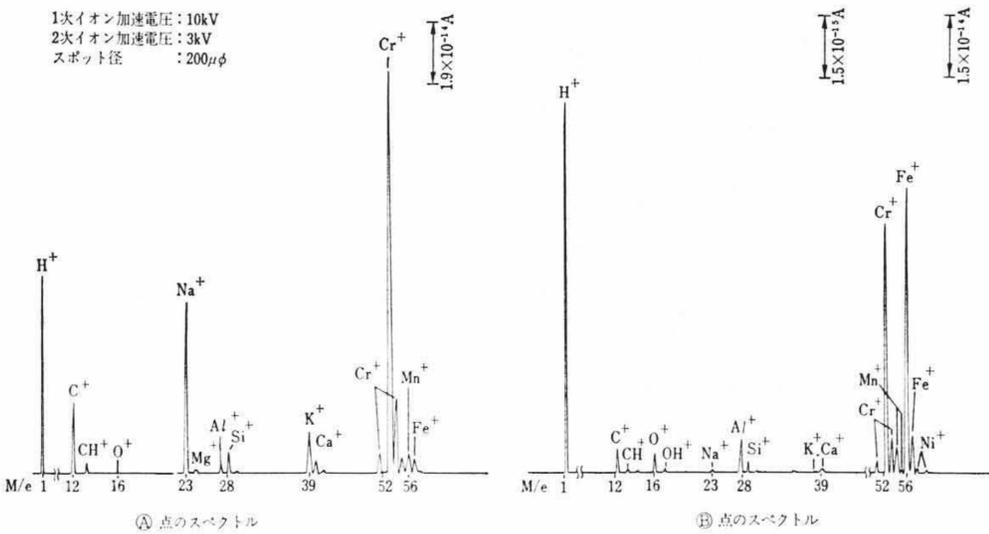
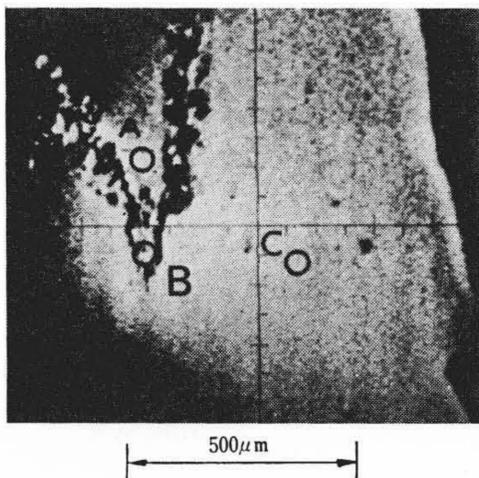


図17 ①点、②点におけるマススペクトル



組成 (%)			
ion	A	B	C
Na+	0.01%	0.22%	0.01%
Al+		0.11	0.01
Si+	0.14	0.21	0.03
K+		0.20	
Ca+	0.03	0.76	0.05
Ni+	15.4	6.5	10.5
Fe+	84.0	87.6	89.0
FeO		4.4	0.4

により Si ウェーハ上に蒸着して作られた。膜厚は約 500 Å である。分析の条件は図中に示したとおりである。分析結果よりルツボからと思われるボロンが不純物として混入していることがわかる。その値は約 150 ppm である。ここでもし信号の最小検出電流をノイズレベルの2倍とすれば Al 中のボロンの最小検出感度は数 ppm 以下になる。この場合スパッタリング速度は約 5 Å/s である。

5.2 深さ方向の分析

IMA ではスパッタ現象を伴い、数オングストローム/秒～数十オングストローム/秒という速さで表面から試料がスパッタされていくので、深さ方向に対する特定元素の濃度分布を測定することができる。図16はステンレススチールに熱処理を行なった場合の Cr, Mn, Fe の深さ方向における組成の変化を調べた結果を示すことにする。図17は図16に示した ①点および ②点の分析結果を示したものである。図より表面層(1 μm 以下)では Cr と Fe の濃度分布に著しい変化があるが、1 μm 以上の深さのところでは両者の濃度比はほぼ一定になり本来のステンレスの組成になっていることがわかる。このように深さ方向における元素分布を調べるための手段として IMA は非常に有効である。

5.3 微小部分分析

1次イオンのスポットを小さく絞って試料表面の微小部を分析した例は図18に示すとおりである。微小部分分析の場合、2次電子によって表面の状態を観察しながら、特定の微小部に注目して分析することができる。図18では隕石(いんせき)の表面像と A, B, C3点におけるマススペクトルと各元素の組成を示している。スポット径は約 20 μm である。この結果 Ni の偏析と FeO₂⁺ の検出部分とされない部分での表面状態の違いがわかった。

微小部分分析については、このほか特定元素に着目して試料微動によって線分析する方法、2次イオン像の観察などがある。

5.4 絶縁物の分析

1次イオンビームが正イオンの場合、導伝性のない絶縁物では試料表面に電荷が蓄積されるため、発生した2次イオンを分析することが困難になる。このチャージアップを避けるために、エレクトロスプレー法が用いられるようになり絶縁物の分析が可能となった。

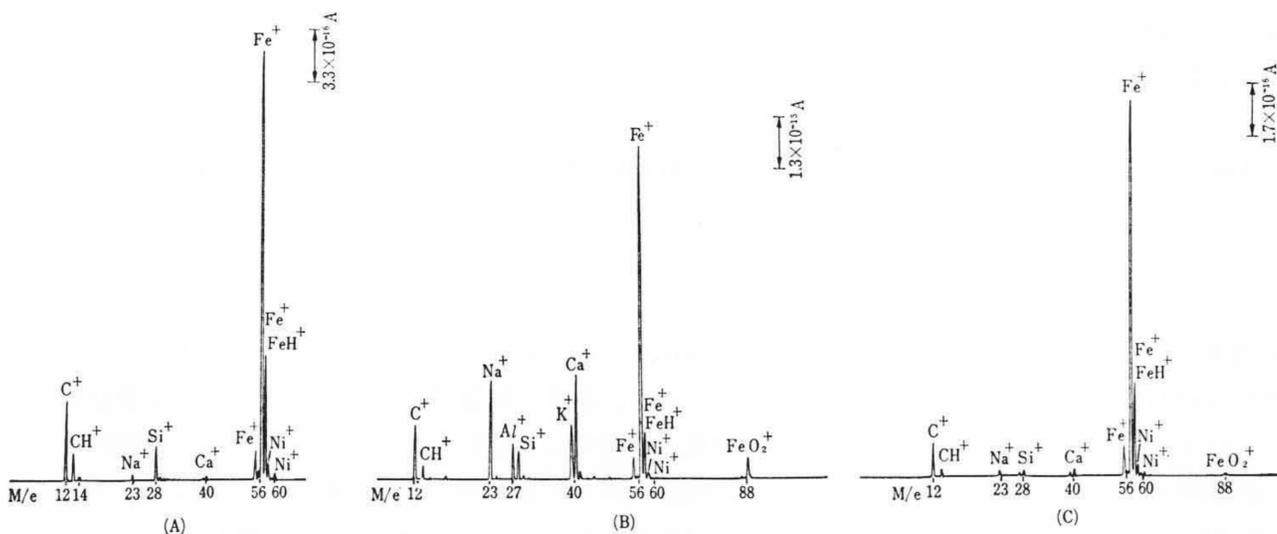


図18 微小部分分析への応用例(隕石における偏析を分析)

ビームの密度分布が一様になっていることが必要である。このような条件で Al 蒸着膜の分析を行なった結果は図15に示すとおりである。試料は高純度 Al を窒化ボロンのルツボに入れ、電子線蒸着法

により Si ウェーハ上に蒸着して作られた。膜厚は約 500 Å である。分析の条件は図中に示したとおりである。分析結果よりルツボからと思われるボロンが不純物として混入していることがわかる。その値は約 150 ppm である。ここでもし信号の最小検出電流をノイズレベルの2倍とすれば Al 中のボロンの最小検出感度は数 ppm 以下になる。この場合スパッタリング速度は約 5 Å/s である。

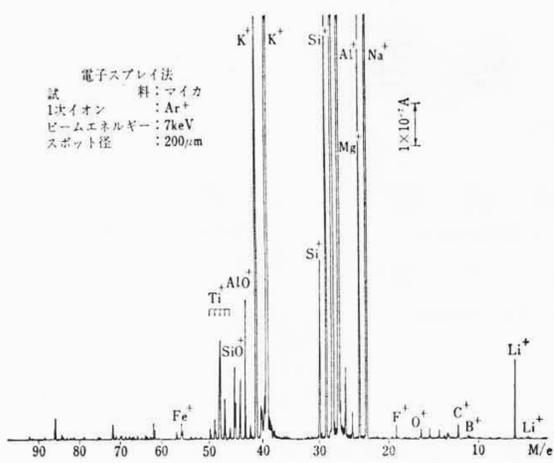


図19 マイカ(絶縁物)の分析例

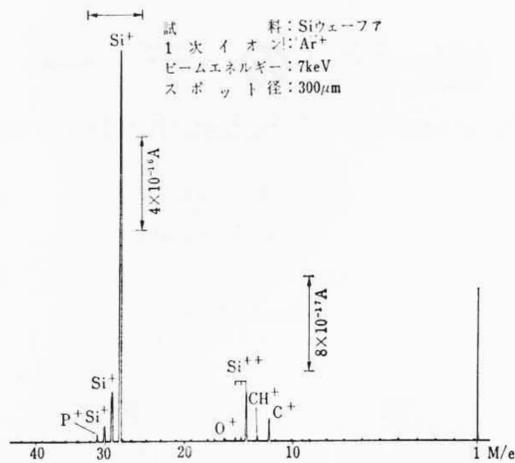


図20 Si単結晶の正イオンマススペクトル

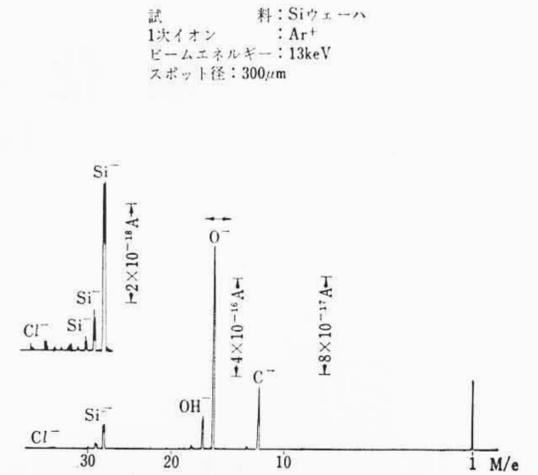


図21 Si単結晶の負イオンマススペクトル

この方法による分析例は図19に示すとおりである。図より絶縁材料として知られているマイカにおいてもエレクトロスプレー法を用いることにより安定な質量スペクトルが得られることが明らかになった。マイカの分析において主成分であるK, Mg, Al, Siのほか不純物としてTi, Fe, Li, B, Fなどが検出された。

5.5 負イオン分析

イオンビームの照射によって、2次イオンが放出されるが、2次イオンには正、負、両イオンがあり、負イオンの分析も試料の分析にとって重要である。特に、表面吸着物の分析における、分子状イオンの検出と、電気陰性度の高い元素、たとえば酸素、塩素などの検出について有効である。図20, 図21はSi単結晶の分析における正負両イオンのマススペクトルを示したものである。負イオン分析を行なった場合、酸素の検出感度が高いことがわかる。なお、IMA-2においては、正負両イオンの検出は、切換スイッチによって簡便に行なうことができる。

5.6 バルクの分析

固体試料の平均的な元素組成を知ろうとする場合は、試料表面を1次イオンビーム照射によって清浄にしてから行なわれる。高感度なバルクの分析のためには1次イオンビームの密度を高く、かつ加速電圧も高くする必要がある。スポット径は分析計の分解能をそこなわない程度まで大きくする。このことによって平均的な試料の情報が得られるほか、高感度分析にも有利な条件で測定ができる。図22, 図23および表1に示したのは鉄の標準試料の分析結果である。図22は主要元素⁵⁶Fe⁺ピークの時間変化(深さ方向)を測定したものであるが、イオンビーム照射後約30秒で表面層の影響はなくなり⁵⁶Fe⁺のイオン電流は安定する。分析を行なう場合はこのような安定した状態で行なうことが必要である。図23は感度切換によってFeとAl, Siなどの不純物を記録したものである。表1は文献に示されている相対2次イオン生成効率を用いてFe中の不純物の濃度を計算した結果である。日本鉄鋼協会表示値と比較して多少の差違がみられるが、これは相対2次イオン生成効率をIMA-2で求めたものでないことによるものと考えられる。

6. 結 言

製品化されたIMAは応用例に示したように従来の分析機器にない特長を持っており、性能テストにおいても一応所期の目標に達したと考える。しかしIMAにおいては1次イオンのスポット径が小さくなるに従って発生する2次イオンも減小するため検出感度の低下が避けられない。この問題を克服するためには、質量分析計の項で触れたように、1次イオン源の輝度の向上つまりイオン銃の改良と、2次イオン利用効率の向上つまり質量分析計の改良が必要である。今後これらの改良によってさらに高感度なIMAにしたいと考えている。

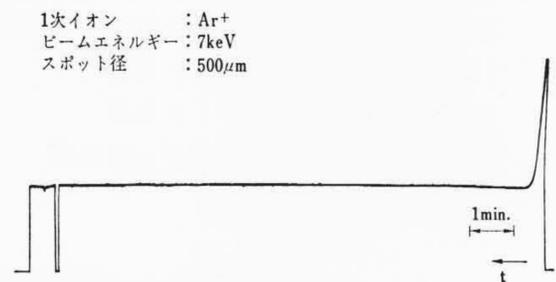
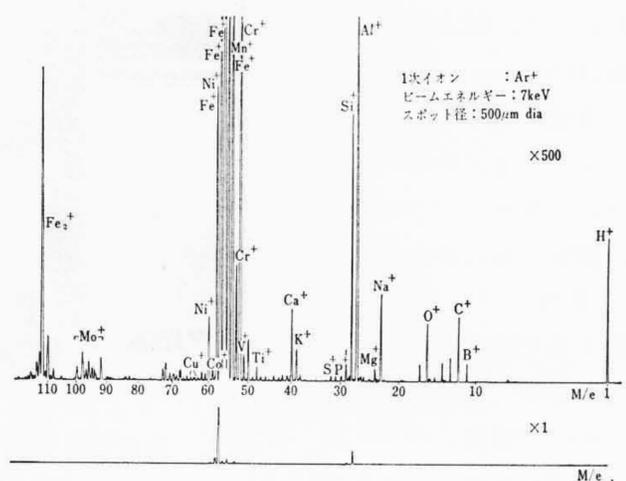


図22 ⁵⁶Fe⁺ ピークの時間による2次イオン量の変化



(試料は日本鉄鋼協会製シリーズA, No. 150-2(1970)を用いた)

図23 鉄鋼の分析例

表1 鉄鋼の分析結果

元 素	⁵⁶ Fe に対する相対イオン量	Fe に対する相対イオン化効率	測 定 値 (%)	日本鉄鋼協会表示値 (%)
²⁷ Al	1.7×10 ⁻⁴	15.4*	2.0	
²⁸ Si	9.5×10 ⁻³	3.6*	0.13	0.41
⁴⁸ Ti	5.3×10 ⁻⁴	12.0**	0.0055	
⁵¹ V	9.1×10 ⁻⁴	10.0**	0.0075	0.003
⁵² Cr	3.1×10 ⁻²	6.0**	0.53	0.38
⁵⁵ Mn	2.8×10 ⁻²	2.5**	1.0	0.31
⁵⁹ Co	4.7×10 ⁻⁴	0.7**	0.065	
⁶⁰ Ni	2.3×10 ⁻³	0.3*	3.5	4.1
⁶³ Cu	1.3×10 ⁻⁴	0.35*	0.056	0.086
⁹⁸ Mo	1.0×10 ⁻³	3.2*	0.18	0.19

* H. W. WERNER の測定による
** 岡野教授(阪大)の測定による

このIMA開発にあたって、装置全般についてご教示をいただいた大阪大学教養学部岡野教授と、IMAの応用、特に絶縁物分析についてご意見をいただいた東北大学選鉱精練研究所佐藤史生氏にお礼を申し上げる。