

二次イオン質量分析法 — TOF-SIMS法の紹介—

Secondary Ion Mass Spectrometry -Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry-

石川 修司^{*1}

1. はじめに

SIMS (二次イオン質量分析) の始まりは 1960 年代後半頃からである。原理的には、イオンビームを固体試料に照射して、表面から発生する二次イオンを質量分析するものであるが、質量分析計の方式により、扇型の電場と磁場を組み合わせたセクタータイプの SIMS、四重極型質量分析計を使用した Q- ポール SIMS、飛行時間型質量分析計を使用した TOF (Time of Flight) SIMS がある。また、測定のモードとして照射イオンの線量により、試料表面を掘り進みながら測定するダイナミック SIMS (D-SIMS)、最表面の情報を非破壊に近い状態で測定するスタティック SIMS (S-SIMS) がある¹⁾。一般的にはセクタータイプ、Q- ポールは D-SIMS として使用され、TOF-SIMS は S-SIMS として使用されている。

イオン照射量が少ない TOF-SIMS は、絶縁物の測定が容易であり、比較的低ダメージの測定が可能である。D-SIMS と違い、有機化合物の化学構造をかなり保ったままイオン化できるので、有機化合物の同定が容易であるという特長を持つ。また、最近はクラスタイオンソースの実用化により、m/z が数百以上の高いマスフラグメントの検出が容易になった。さらに、低ダメージでスペッタリングが行える、ガスクラスターイオン銃 (GCIB) などの採用により、微量成分、有機物質に対して極表面分析及び深さ方向分析においてもますます有力な手段になってきている。

2. 測定原理と装置の構造

TOF-SIMS は、大きく分けると一次イオン源、超高真空試料チャンバー、飛行時間型質量分析計から構成される。装置の概観とその構造の一例 (ION-TOF 社 TOF.SIMS5、以下の説明に使用する数値、構造はこの装置に基づく) をそれぞれ図 1、図 2 に示す。

一次イオン源には、液体金属イオン銃 (LMIG: Liquid Metal Ion Gun) が使用される。イオンソースとしては Ga, In、質量数が高く、クラスタイオンが使用できる Au などが使用されてきたが、最近ではクラスタイオン発生率の高い Bi が主に使用されている。クラスタイオン ($\text{Au}_{(3)}^+$, $\text{Bi}_{(3)}^+$ など 3 量体が一般的) の使用により、質量数が数百の領域での二次イオン検出感度が 2 ~ 3 衍向上する。クラスタイオンを使用するイオン銃では、これらのクラスタイオンを質量で選別する機能を有している。一次イオンは、幅 0.7 nsec 以下、繰り返し周波数が数 KHz から 50 KHz のパルスに成型され、さらに数ミクロン以下にフォーカスされて試料上を走査する。試料から発生した二次イオンは、引き込み電極 (Extractor Electrode) に電圧を印加し、飛行時間型質量分析計へと導かれる。図のシステムでは、反射型 (リフレクトロン) のフライト (ドリフト) チューブを使用していて、2 m の距離を飛行する時間により質量分離を行っている。



図 1 TOF-SIMS 装置の一例 (ION-TOF 社 TOF.SIMS5)

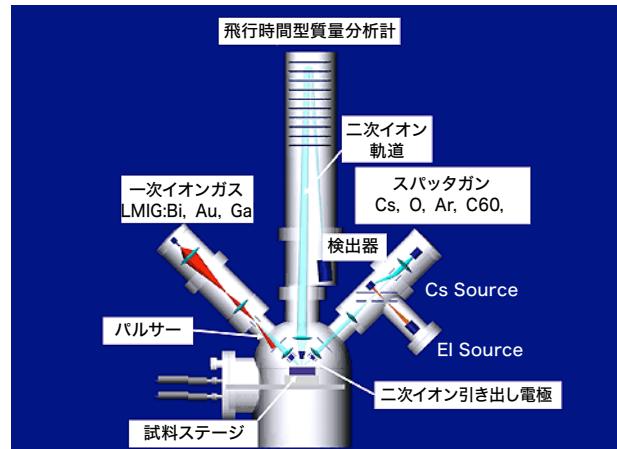


図 2 TOF-SIMS の構造の一例
※ ION-TOF 社製 TOF.SIMS5 (※出典元本文末参照)

図3は飛行時間型質量分析計の原理を模式的に示したもので、飛行時間(t)はイオンの質量数(m)の平方根に比例することが分かる。一次イオンパルスが照射され、続いて引き込み電極に電圧が印加され、二次イオンがドリフトチューブを通過して検出器に到達するまでがTOF-SIMSの1サイクルになる。このサイクルの繰り返しにより測定が行われる。

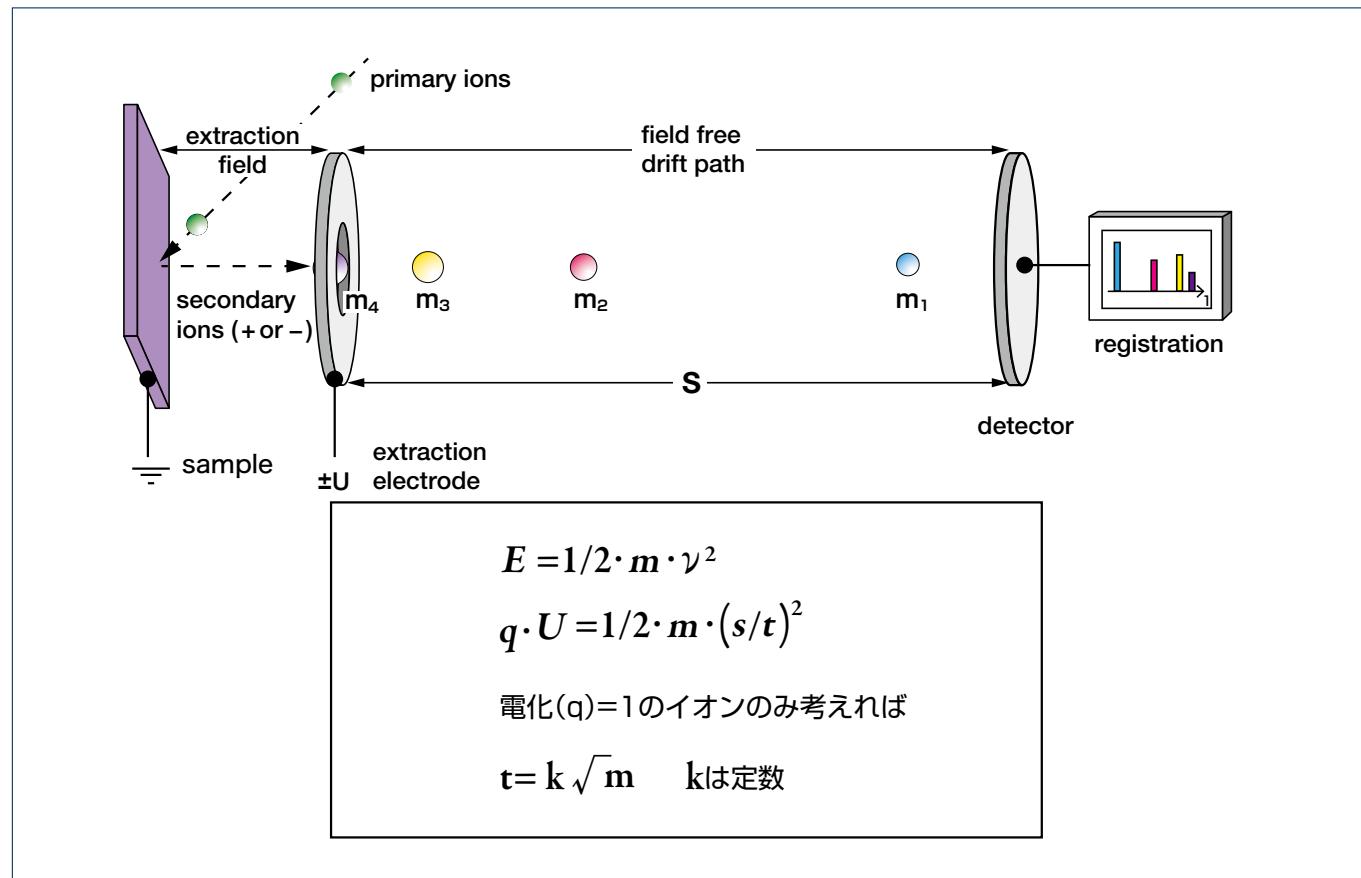


図3 飛行時間型質量分析計の原理

TOF-SIMSでは、通常 $m > 10,000$ 以上の検出が可能である。検出器にはマルチチャンネルプレート、シンチレータとフォトマルチプライアを組み合わせたものが使用される。ここでイオンはパルス信号に変化され(電流増幅率: 約 10^8)、到達時間を横軸としたスペクトルとして記録される。検出系の時間分解能は約 50 psec である。

TOF-SIMS装置には、深さ方向の分析を行うための独立したスパッタ専用のイオンガンを装着することができる。これにより、ダイナミック SIMS と同じように、深さプロファイリングの測定が可能になる。図2に主な機器構成を示す。スパッタイオンとしては、主に陰イオン測定を行う場合セシウム(Cs)、陽イオン測定を行う場合には酸素が使用される。深さ方向分析は従来、無機物質に限られていたが、最新の装置ではガスクラスターを利用する GCIB (Gas Cluster Ion Beam) を使用することにより、有機物、高分子試料の深さ方向分析も一般的な分析手法となってきている。

3. 測定とデータ解析

表面測定データの解析には、定性分析を目的としたスペクトル解析と構成物質の面内分布を解析するイメージング解析がある。これらはどちらも生データから再構成できるが、測定時に行なう場合、データの取り込み時間はスペクトル測定のみで1~2分、イメージングを同時作成しながらの場合で数分~十数分である。未知試料の場合は、PositiveとNegative両方のスペクトルを測定する。

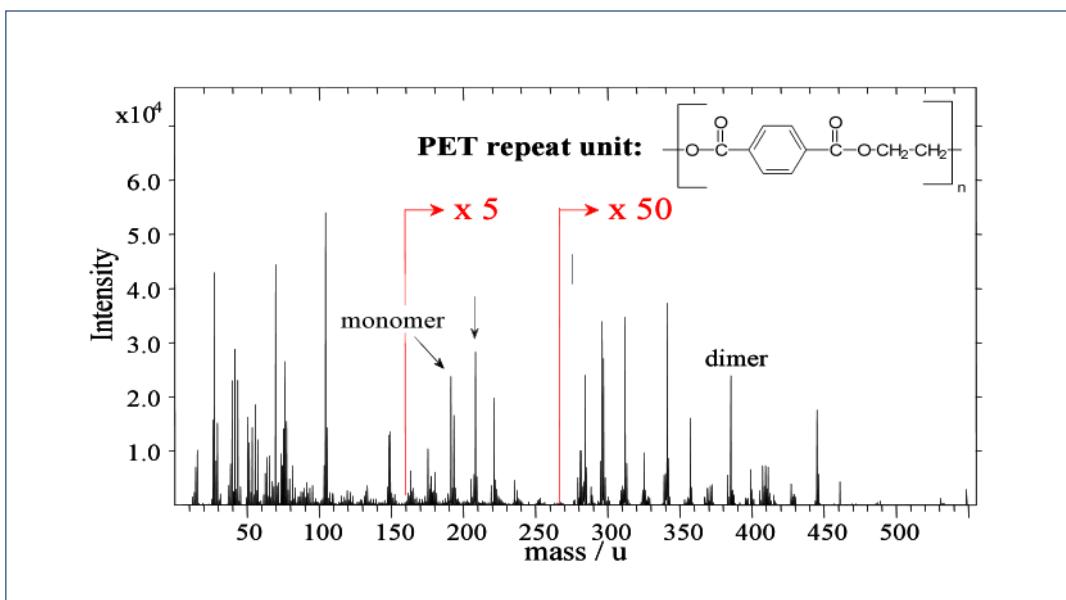


図4 ※スペクトル例 (PET, クリア) (※出典元本文末参照)

測定されたスペクトルデータそのままでは、横軸が時間、縦軸はイオンカウントなので、まず時間軸を質量数に変換するマスキャリブレーションを行う。TOF-SIMS はミリマス測定が可能であり、例えば CHO (29.003u) と C₂H₅ (29.039u) のように同一の整数質量数（単位質量数）の同じフラグメントの分離、同定が可能である。また、質量精度を高めるためにはキャリブレーションが重要なポイントとなる。

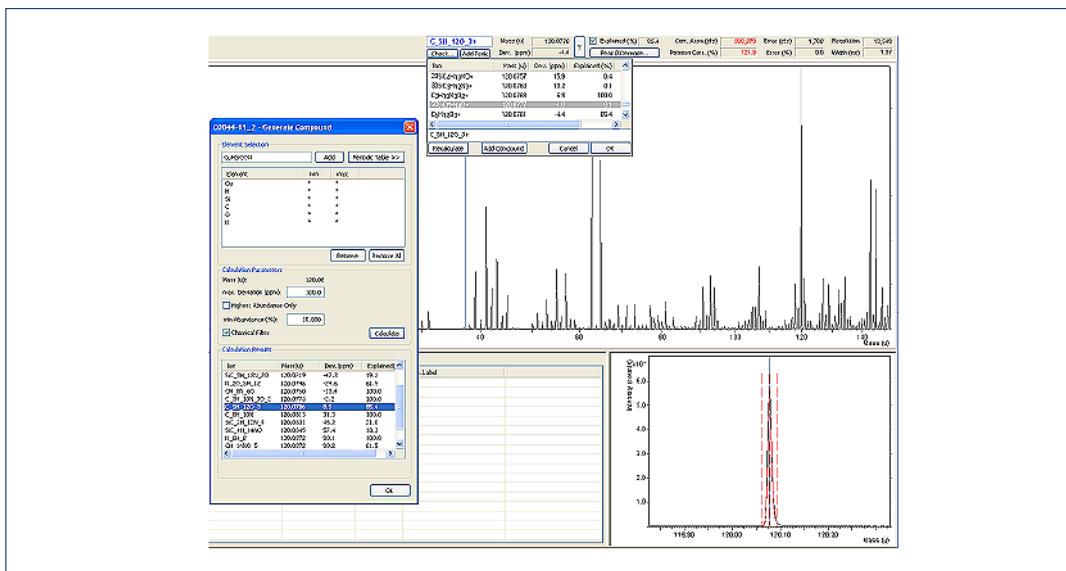


図5 TOF-SIMS SurfaceLab6 質量スペクトル解析

同位体のピーク確認、有機物の場合には分子構造が分かっていれば、近傍にあるピークとの質量差やフラグメンテーションの妥当性を考慮しながら、ピークの同定を進めてゆくことになる。ソフトウェアには、この検討を支援するツールが用意されている。

イメージ解析を目的とした測定には、ステージを固定して、500 μm 角から 10 μm 角程度の視野観察ができるビームラスターと、ステージ動作を組み合わせながら、標準システムでは最大 9 cm 角の視野を観察するステージラスターの二つの方式がある。

また、イオンビームの設定により、さまざまな測定が可能になる。通常一次イオンビームは高質量分解能 ($M/\Delta M \approx 12,000$) を得るために、パルス圧縮 (バンチング) をかけて使用する。このモードでは、収束レンズの色収差によりビーム径は 1-2 μm 程度となり、観察視野範囲は 100 μm 程度が下限となる (最新の装置では、ビーム径 0.6 μm 以下に調整が可能となっている)。通常 TOF-SIMS では、空間分解能 (ビーム径) と質量分解能はトレードオフの関係になり、空間分解能を優先するモード (図 6 の Burst Alignment) の場合、ビーム径 120 nm、視野範囲 20 μm 程度の観察が容易に可能になる。

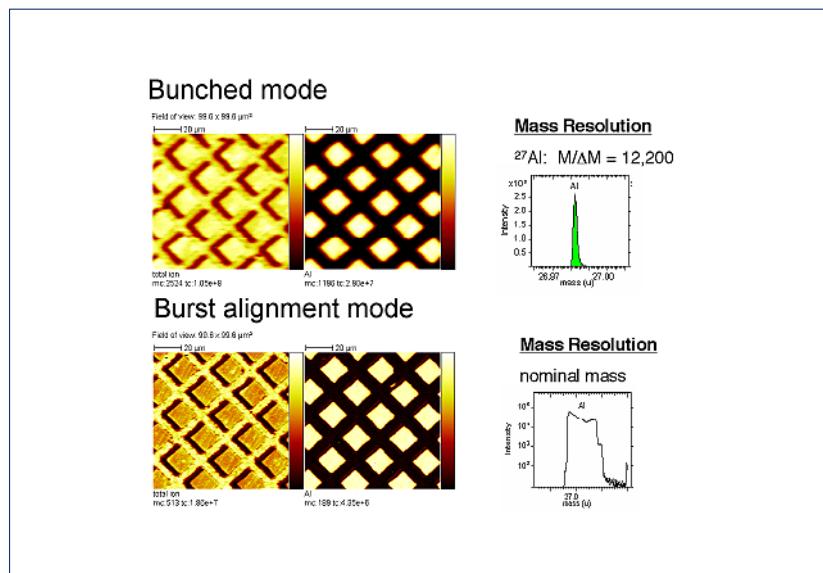


図 6 ※測定モードによる空間分解と質量分解能（※出典元本文末参照）

4. 絶縁物の測定

絶縁物の測定が可能となったことは、TOF-SIMS が近年特に注目されている大きな要因の一つである。一次イオンの照射によって試料から大量の二次電子が発生するためにプラスに帯電するが、TOF-SIMS では低加速 (20 eV 以下) の電子銃を試料に照射することにより容易に中和できる。

5. 測定例

5-1 カラーフィルター（表面分析）

図 7 は液晶のカラーフィルターを測定したものである。測定範囲は 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 、一次イオンソースに $\text{Bi}_{(3)}^{++}$ を使用し、測定時間は 190 秒である。ブルーの染料に対しては質量数 413、グリーンには 641 のピーク強度を使用して右に示すイメージングを得ている。

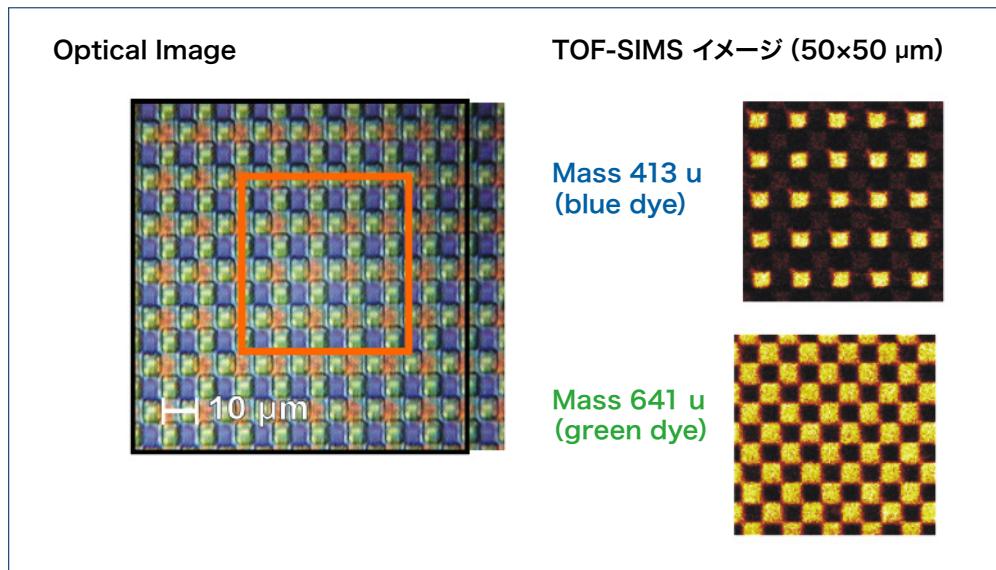


図 7 ※カラーフィルターの分析例（※出典元本文末参照）

5-2 自動車塗装の欠陥解析（表面分析）

図8は自動車塗装膜の欠陥部（浮きが出た部分）の解析例である。左下が正常部分の質量スペクトルでクリアコート材料からの C_xH_y のフラグメントピークのみであるが、左上の欠陥部分の質量スペクトルからは潤滑剤からの C_xF_y のフラグメントが観察された。さらにスペクトルの結果、潤滑剤は搬送ラインの機材のものと同定され、搬送途中に付着したものと判明した。右の画像は潤滑剤とクリアコート、それぞれのイオン強度を三次元表示したものである。

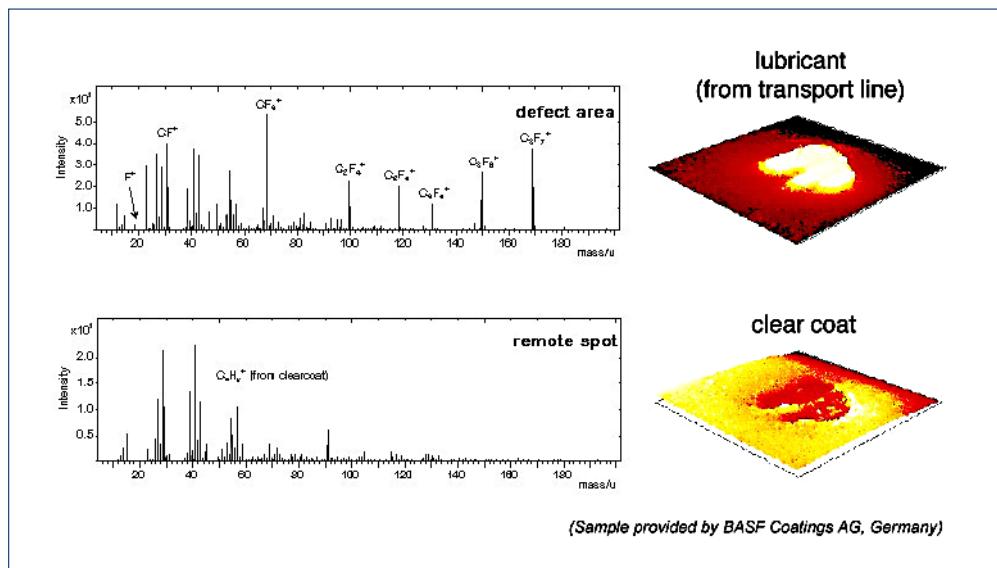


図8 ※自動車の塗装の欠陥解析（※出典元本文末参照）

5-3 有機EL（深さ方向分析）

図9は一般的な有機ELの深さ方向分析を行った例である。従来までのTOF-SIMS分析では、深さ方向へスパッタリングするエネルギーにより有機物情報が破壊され、有機ELを構成する分子情報が得られなかった。測定には斜め切削などの特殊な前処理が必要であったが、GCIBを使用することにより特別な前処理を必要とせず、分析が可能となってきている。なお、GCIBは無機物の深さ方向分析には適さないために、図9のデータはAl電極をグローブボックス内で剥離したのち、トランスマーケットによる雰囲気遮断を実施し、装置内へ導入して測定している。同深さ方向の分析を行うことにより、膜成分、界面情報などを得ることができる。

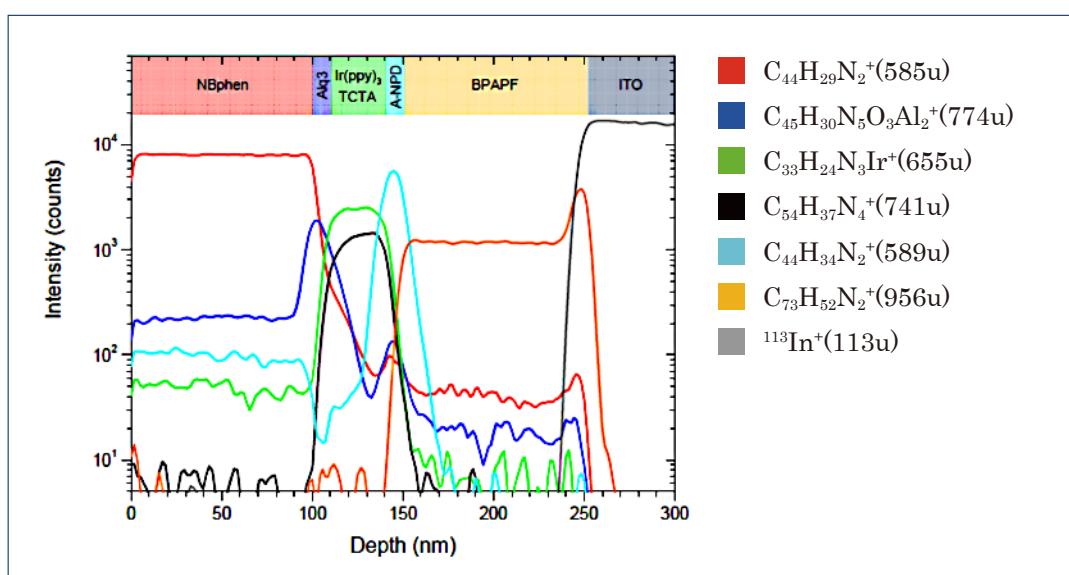


図9 ※有機EL深さ方向分析（※出典元本文末参照）

6. おわりに

TOF-SIMS は、不良解析、製品開発のための分析手段として非常に広い産業分野で使用され始めている。各種製品の素材が金属から高分子、それらの複合材料に広がり、構造も微小化されているため、TOF-SIMS でないと分析が困難な試料も多くなってきている。一方で文頭でも述べたように、装置の普及台数はまだ他の表面分析装置に比べて少なく、その分析手法、応用範囲に関しての情報提供が充分に行なわれているとは言い難い。本稿が読者皆様の分析手法上の問題解決手段として、TOF-SIMS を検討する際の手助けに少しでもなれば幸いである。

本稿の作成において ION-TOF 社 Dr. M.Terhorst より資料、データの提供(図中※)、助言を頂きましたことを感謝致します。

著者所属

*¹石川 修司
(株)日立ハイテクサイエンス BT営業部 BT営業二課

会員制サイト“S.I.navi”では、S.I.NEWSのバックナンバーを含む全内容をご覧いただけます。<https://members.hht-net.com/sinavi/>