

第 6 回 SIMS 国際会議報告

岡野 純

大阪大学教養部 〒560 豊中市待兼山町 1-1
(1987 年 12 月 10 日 受理)

Report on the 6th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry

Jun OKANO

College of General Education Osaka University
Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560

(Received December 10, 1987)

第 6 回 2 次イオン質量分析法国際会議 (the 6th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VI) は 1987 年 9 月 13 日から 18 日までバリ郊外のベルサイユ宮殿のすぐ近くにある会議場で開催された。この国際会議は 2 年毎に行われており、第 1 回は西独ミュンスター大学、第 2 回は米国カリフォルニアのスタンフォード大学、第 3 回はハンガリーのブタペスト、第 4 回は大阪箕面、第 5 回は米国ワシントン DC で開催された。今回はそれにつぐ第 6 回の会議である。参加者数や論文数は回を追うごとに増加しており、今回は約 400 名が参加し、約 250 の論文が発表された。わが国からは 20 名近くの参加者があった。

発表件数を国別で見ると米国が最も多く、ついで地元フランス、英国、西独、日本の順であった。従来の SIMS 国際会議に比べ英国からの発表が多いことが目立っていた。表 1 に各セッションにおける発表件数を示した。表からもわかるように SIMS の基礎になるスパッタリングとスパッタ粒子のイオン化過程に関するもの (fundamentals) が最も多い。SIMS はすでに有力な固

体 (液体) 分析法として認められ、広い分野で役立っているが、その基礎過程の詳細はまだ明らかでない部分が多く、研究すべき問題が残っていることを示している。Depth Profiling と Electronic Materials は密接に関連している。何故なら Depth Profiling は多くの場合電子材料を対象とするからである。両者を合わせると 54 件にのぼる。このことは SIMS がこの分野で最も役立っていることを示している。Instrumentation についても 28 件の発表があり、SIMS 装置の各部に新方式の導入や改良が試みられ、面分解能、質量分解能、感度などの性能向上が計られる一方、コンピュータを使っただのデータ取得、処理、表示技術に著しい進歩がみられた。注目されるのは Post Ionization に関する発表が 17 件もあったことである。これについては後述する。その他、定量分析、有機物質の分析、金属、生物試料、地学試料の分析に関するものがそれぞれ 10~20 件くらいあり、SIMS の応用分野の広がりを示している。

SIMS の感度としてつぎの 2 種の感度が考えられる。
a) 試料中の極微成分をどこまで検出できるかという意味の感度。検出限界と同じで、干渉イオン強度や検出系の雑音に対する信号強度の大ききさで定まる。この感度は ppm, ppb などでも表わされ、試料の消費量には無関係である。b) 試料量が微小な場合、あるいは試料中の元素分布を 2 次元的にまたは 3 次元的に高い空間分解能で知りたいときに必要な感度。この感度はつぎの比

$$\frac{\text{〔必要な測定精度を与える信号強度〕}}{\text{〔その信号強度を生じるために消費される〕}} \\ \text{〔試料の最小体積〕}$$

できめられる。すなわち最小の試料消費量で最大の信号をうることが感度をたかめることになる。今回の国際会議では、SIMS の面分解能あるいは 3 次元的分解能の向上を反映して b) の感度をどのようにして上げるかが Slodzian などによって論じられた。その方策は (1) スパッタ粒子のイオン化の効率をたかめること、(2) 質量

Table 1 SIMS VI, Sept., 14th-18th, 1987, Versailles, France.

Sessions	No. of papers	Sessions	No. of papers
Fundamentals	38	Electronic Materials	21
Quantification	22	Biology	14
Instrumentation	28	Geology	14
Ion Imaging	9	Post Ionization	17
Depth Profiling	33	Surface Studies	13
Combined Tech.	9	Metallurgy	7
Organic Materials	21		
Total No. of papers		246	

分析計を含めた2次イオンの総合的な透過率をたかめることにつける。ここで(2)は質量分解能を一定の限度以下に低下させることなく行われなければならない。SIMSの面分解能が1000Åくらいまで向上してきたこととともなってこの意味の感度の重要性が論じられるようになった。

スパッタ粒子のイオン化がどのような過程でなされるかはSIMSの基礎をなす重要な問題であるが、いまだによく分らないことが多い。これについて、さまざまなモデルが考えられてきた。それらの中で有望らしく思われたモデルはbond breaking modelといわれるものである。酸素ふんいきの中に試料があると、多くの元素の2次イオン生成効率が目立って上ることはよく知られている。これは1次イオンの入射により固体表面に発生した衝突カスケードから、スパッタ粒子が真空中に飛出す最後の衝突で試料構成原子Mと酸素原子Oが準分子をつくり、MO間のボンドが切れるときに M^+ と O^- ができるためであると説明される。Yuらはこのモデルを理論的に取扱い、ある元素のイオン化効率 P^+ とイオン化ポテンシャルIとの間に $P^+ \propto e^{-I}$ という関係があることを示した。この結果は、これまで一般に認められてきた P^+ とIとの関係に合致するもので、このモデルを支持する結果がえられたといってもよいであろう。ところが、CoudranとSlodzianはこのモデルで2次粒子のイオン化を定量的に説明するには、種々の前提条件が満たされていなければならないことを指摘し一般にはそれは困難であるという見解を示した。

Cs^+ を一次イオンに用いたとき、電氣的に陰性の元素の負の2次イオンの生成効率が大きくなることもよく知られているが、Wittmaackは多くの元素について Xe^+ と Cs^+ を併用しながらこのenhancementを調べた結果、試料の表面層でのCsの拡散(イオン誘起拡散または熱拡散)がenhancementに大きな役割を果していると報告した。HitzmanらはSIMSによる希ガス元素の検出、深さ方向の分析を試みた結果について報告した。 $ArCs^+$ 2次イオンを用いてSi, GaAs, Ge中に注入したArの深さ方向分析を行った。

新しいSIMS装置や在来の装置の改良について、

Kratos (XSAM 800/SIMS 800), VG (time of flight), Cambridge 大 (Geology 用), Riber (MIQ 256), Atomika (6500), VG Ionex (IX 70S), CAMECA などから発表があり、空間分解能、感度、分析の自動化などの点で進歩が著しいことが感じられた。今回注目されたのは飛行時間型質量分析計を用いたSIMS装置に関する発表が多かったことである。その特長は(1)質量範囲が大きくとれる、(2)透過率が大きい、(3)同時検出(一つのパルスで発生した広い質量範囲の2次イオンを検出する)などで、試料量が極度に小さい場合や、試料のイオン衝撃による損傷を極力小さくしたい場合に有効と考えられる。欠点は質量分解能が十分でないことであろう。

固体表面から放出されるスパッタ粒子は大部分中性でイオンは僅かな割合でしか放出されないことはよく知られている。放出された中性粒子を効率よくイオン化できれば感度も向上し、2次イオンに特有の元素による相対感度の大きな違いの問題も解決されると期待できる。スパッタ粒子のイオン化法として、放電、電子衝撃、レーザーによるイオン化などが試みられている。とくにレーザーによるイオン化は、ある場合にはスパッタ中性粒子を100%近くイオン化できることが、これまでの実験で報告されている。Gruenらはこの方法により、スパッタ粒子の5%を質量分析計の信号として検出することに成功し、Si中のsub ppbのFeを検出した。

しかし、Christieらはresonant ionization mass spectrometry (RIMS)で金属ウラン、 UO_2 、 U_3O_8 のウランを分析したところ、スパッタした中性粒子のウランのpopulationが必ずしも試料の組成を示さないと報告している。とくに U_3O_8 については U^+ として放出される割合が高い。酸化物の場合には、イオンも多く放出されるので、スパッタ粒子は大部分中性であるということではなくなるためらしい。

本国際会議で発表された論文はJohn Wileyから1988年春頃プロシーディングとして刊行される予定である。次回は2年後1989年に米国西海岸で開催される予定である。