

談話室

第17回2次イオン質量分析国際会議 (SIMS XVII) 参加報告

大友 晋哉*

古河電気工業(株)横浜研究所

〒220-0073 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3

*ootomo.shinya@furukawa.co.jp

(2010年2月17日受理)

2009年9月14日(月)~9月18日(金)に、「第17回2次イオン質量分析国際会議」(17th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVII)がカナダ・オンタリオ州トロントのデルタチェルシーホテルにて開催された(図1)。SIMSの国際会議は、1977年にドイツのミュンスターで第1回の会議が開催されて以降、隔年での開催を続けて今回で17回目を迎えている。世界中のSIMSコミュニティが一堂に会する大きな国際会議であり、参加登録者(同伴者を含む)は343名であったが、日本からの参加者は経済不況と新型インフルエンザの流行が影響したと思われる30名程度と大幅に減少してしまった。会期中は、図1の写真からもわかるように、雲もほとんどない晴天に恵まれて、3会場(木曜日のみ2会場)に分かれての150件もの口頭講演、月曜日と木曜日の2夜に渡り150件におよぶポスター発表があり、SIMSを取り巻く最新の話題について議論が繰り広げられた。図2にプログラムと設けられたセッションを示す。講演取消もかなりあったため実際の発表件数はかなり異なるが、予定されていた講演数を記載した。

以下に、筆者が聴講し印象に残った話題や会議の様子などについて、日程順に述べたいと思う。なお、SIMS分野においては、クラスターイオンビームやTOF-SIMSが急速な拡大を見せる中、筆者はまだTOF-SIMSを始めて3年足らずの初心者であるため、浅学ゆえの誤記や誤解が多々含まれていると思われるが、あらかじめご容赦頂きたい。



図1 会場となったデルタチェルシーホテル。

まず、会議の冒頭では、Prof. Benninghoven (University of Muenster) から SIMS 技術および SIMS 国際会議の発展、変遷に関して、過去の記念写真[1]などを交えながらの基調講演があった。1979年スタンフォードで開催された第2回目の SIMS II と前回金沢で開催された SIMS XVI の発表内容を比較し、対象材料は非有機系から有機系材料へ、質量分析計は四重極型およびセクター磁場型から飛行時間型へ、イオンビームはクラスタービームへと劇的な発表件数の動きを示し、このような SIMS を取り巻く状況の変化の中でも、未だに解明されていない2次イオン発生機構の解明が重要であることが述べられた。その他にも会議中に、Prof. Michael Sefton (University of Western Ontario) から バイオ生体材料に関して、

Prof. Michael Bancroft (University of Toronto) から Canadian Light Source (CLS) Facility の紹介と展望に関しての合計3つの基調講演があった。

Prof. Benninghoven の基調講演に続き、3つの会場に分かれての口頭講演が始まった。最も大きな会場では Bio Sciences/Life Sciences セッションが、翌日には Cell, Bacterial and Tissue Imaging が引き続き行われ、生物系材料に関する発表 (口頭発表: 34 件, ポスター発表: 35 件) が会議全体の約 1/4 程度を占め、依然として注目の高さが伺える。現在、最も注目されている適用分野ではあるが、筆者は普段、生物系材料と直接接する機会がないため、並行して行なわれた Fundamental のセッションを中心に聴講した。こちらも月曜から火曜午後の前半まで口頭講演が 29 件, ポスター講演も 21 件と多くの講演が行なわれた。内容は、1 次イオン衝突と 2 次イオン発生に関する

コンピュータシミュレーション, Cs⁺および O₂⁺照射に伴う 2 次イオン収率, 分子デプスプロファイリング (Molecular depth profiling) のためのダメージ, 表面粗さ評価など基礎的な事項が議論された。Postawa (Jagiellonian University) らからは、1 回目の衝突痕が形成された後の表面への衝突シミュレーションで、Au₃, C₆₀, Ar₈₇₂ のクラスターイオン種, 入射角の違いと表面粗さとの相関が報告された。20 keV, C₆₀⁺の垂直入射に対して、70°入射では表面ラフネスが改善され、40 keV, Ar₈₇₂⁺の 70°入射ではさらに表面ラフネスが小さくなるという実際の分子デプスプロファイリングにおける実験結果の傾向を反映した計算結果が得られている。Delcorte (Universite catholique de Louvain) らは、クラスターイオンのターゲットとしてヘキサコンタン (C₆₀H₁₂₂) を用意し、その主鎖方向をターゲット入射面に対して水平と垂直方向に配置した 2 つの結晶モデルに対して、スパッタ収率が

Program

	9/14(Mon.)			9/15(Tue.)			9/16(Wed.)			9/17(Thu.)		9/18(Fri.)						
Morning 1	PLENARY			PLENARY			CLU	ART/ENV	NAN/SEM	DEP	APP	ORG	DEP	SEM/MIC				
Morning 2	BIO/LIF	FUN	GEO/COS	CEL	FIB/INS	FUN												
Lunch Break																		
Afternoon 1	BIO/LIF	FUN	IMA/DAT	PLENARY			EXCURSION			DEP	APP							
Afternoon 2				CEL	FIB/INS	FUN					CLU				PANEL			
Evening	POSTER			RECEPTION						BANQUET					POSTER			

Oral sessions

BIO/LIF	Bio Sciences/Life Sciences (18件)
FUN	Fundamentals (18件)
GEO/COS	Geology/Cosmochemistry (7件)
IMA/DAT	Image/Data Analysis (10件)
CEL	Cell, Bacterial and Tissue Imaging (16件)
FUB/INS	Focused ION Beams/Instrumentation (15件)
CLU	Cluster ION (9件)
ART/ENV	Art Conservation/Environment (5件)
NAN/SEM	Nanotechnology/Semiconductor (6件)
DEP	Depth Profiling (10件)
APP	Industrial Application of Frontier SIMS (15件)
ORG	Organic Materials (8件)
SEM/MIC	Semiconductors/Microelectronics (9件)

Poster sessions

Bio Sciences/Life Sciences (27件)
Fundamentals (21件)
Geology/Cosmochemistry (15件)
Cell, Bacterial and Tissue Imaging (8件)
Instrumentation (14件)
Depth Profiling (19件)
Industrial Application of Frontier SIMS (14件)
Organic Materials (16件)
Inorganic/Semiconductors (24件)

図2 SIMS XVII のプログラムと設けられたセッション (セッション名は Program に準拠) と予定講演数。

大きく異なるという計算結果が報告された。実際のイメージング測定において見られるコントラスト差が構造の違いも反映していることが示唆される。このようにシミュレーションは、従来までの平坦面への1回衝突を中心としたシミュレーションから、より現実試料に近い系への適用が図られている。

火曜日には Focused ION Beams/ Instrumentation というセッションが設けられ、少々驚きであったが、装置関連の半分程度が Ga FIB 関連に割かれた。内容は、1次イオンビームとしての利用と試料加工用イオンビームとしての利用に大別される。Ga の1次イオンビームとしての利点は、微小領域の深さ方向分析や高空間分解能の面分析などである。しかし、Giannuzzi (FEI) が招待講演 “A Review of FIB/SIMS” の中で “Why Did Ga⁺ FIB/SIMS Fade Away?” と述べていたように、2次イオン収率の低さと小さな分析領域が相まっての検出強度の低さでほとんど使われなくなってしまったが、近年盛んに研究されているリチウムイオン電池の Li 分析など SEM-EDS 分析では困難である軽元素分析への適用の可能性はある。2次イオン強度の増大に対する方策としては、Imperial College London から、あらかじめサンプルに N₂⁺や O₂⁺イオン注入をする方法やそれと O₂ Flooding と組み合わせる方法が紹介された。一方で試料加工用イオンビームでの利用として、Physical Electronics の Fisher らは、TRIFT V の特徴 (5軸可動ステージ, 4箇所イオン銃ポート) を活かし、試料加工用 Ga イオン銃, C₆₀ イオン銃, プリマリーイオン銃の3本装着し、Ga イオンによる面出し, C₆₀ イオンによる FIB ダメージ層の除去, クラスターイオンによるイメージング測定, この繰り返しによる3次元イメージングへの適用を報告した。ION-TOF 社からは、TEM 観察用試料切片作製と同様に、搭載した Ga イオン銃を用いて特定箇所から任意の角度で抽出し、面出しした領域を線分析および面分析することによって、積層構造の深さ方向プロファイルを得る方法が示された。

Ga FIB に関連するその他の技術としては、shave-off 法による深さ方向分析と3次元アトムプローブ (3-dimensional Atom Probe, 3DAP) が挙げられる。Shave-off depth profiling は技術の進歩と蓄積が進み、Fujii (University of Tokyo) らから鉛フリーはんだの拡散評価や Nojima (Tokyo University of Science) らから Cu 配線不良解析の実用的な分析への適用が報告された。一方 3DAP は、FIB によるプローブ作製

技術とレーザー支援による半導体材料の電界蒸発が可能となったことから、半導体分野への適用が一気に広がった。前回金沢で開催された SIMS XVI においても Comparison with Other Methods セッションが、事実上の 3DAP のセッションとなり、SIMS 分野においても注目が集まっている。今回は、CAMECA 社から、紫外線レーザーを照射することによって、絶縁体である MgO が 240 nm にも渡って安定したデプスプロファイルが得られることが紹介されたことが印象的であり、もはや 3DAP は、金属材料だけのものではなく、半導体、絶縁物を含めた無機材料全体へ広がり、実用分析において強力な手法になる可能性を感じる事ができた。

火曜日午後の後半からは、Cluster ION セッションが始まり、NPL と Kyoto University のグループの共同発表や Moritani (University of Hyogo) からの Ar ガスクラスターイオン、Hiraoka (University of Yamaguchi) からの帯電水滴クラスターイオン、Fujiwara (AIST) からの Ir₄(CO)₇ 金属錯体イオンと日本発のクラスターイオンに関する発表が連続し、翌日のセッション最後の講演は、Matsuo (Kyoto University) の招待講演 “SIMS with large size cluster ions: Recent Advances and Challenges” で締めくくられた。講演の前半は、Ar ガスクラスターイオンに関して、クラスターサイズやエネルギー依存性について、C₆₀ クラスターイオンとの比較やスパッタ面の XPS 定量分析、状態分析の結果を交えながら、主に分子デプスプロファイリングを念頭においての最近の進捗が報告された。講演の後半は、次なる挑戦として、ガスクラスターイオンの収束化による分子イメージングへの適用や水分や揮発成分が含有されている試料を低真空測定するための MeV の高エネルギークラスターイオンによる “Wet-SIMS” など、生物系材料への適用を念頭においたガスクラスターイオンの可能性が示された。

木曜日からは、Depth Profiling セッションが行われた。とくに、木曜午前には、招待講演4件とそれに引き続き、招待講演者を交えたパネルディスカッションが行われた。ここで驚きだったのが、最先端 Si 半導体分野での極浅接合深さ方向分析から、現在最も注目されている話題である分子デプスプロファイリングまでが Depth Profiling という1つのセッションに統合され、一堂に会して議論がされたことであった。GaAs や InP の深さ方向分析から SIMS 分野

へ足を踏み入れた筆者としては、回を重ねるごとに、ダイナミック SIMS のセッションが少なくなっていくのは少々寂しい感じもする。

まず、NIST の Mahoney からは、“Dynamic SIMS of Polymers” と題し、スパッタすると直ちに分子構造が破壊されてしまう Cross-linking 型と低損傷スパッタが可能で比較的良好な分子デプスプロファイリングが得られる Degrading 型の分類と損傷モデル、Cross-linking 型ポリマーの測定条件 (入射角度, 入射エネルギー, 試料温度, 測定雰囲気, 試料回転など) の最適化の紹介などクラスターイオンによるポリマーの深さ方向分析について多岐にわたって概説された。一方、National University of Singapore の Wee からは、“Ultra-Shallow SIMS for semiconductor depth profiling” と題し、最先端 Si 半導体における極浅イオン注入分布に関する遷移領域, 深さ分解能について、1 次イオンエネルギーや入射角, イオン種に対して系統的に評価結果が示された。続いて Wittmaack からは、“Fundamentals of depth profiling” と題して、ミュンヘンオリンピックが開催された 1972 年に Depth Profiling が誕生したミュンヘン繋がりのお話から始まり、SIMS 技術の発展やこれまでの問題となった現象 (イオン照射に伴うプロファイルの広がり, 表面遷移領域, リップル形成, イオン照射誘起拡散) について多くのデータとともに振り返った。最後は、University of Namur の Houssiau から、“Molecular depth profiling with reactive ions, or why chemistry matters in sputtering” と題し、 C_{60} スパッタイオンでは Cross-linking 型であるポリカーボネート (PC) やポリスチレン (PS) を 200 eV 程度の極低エネルギーの Cs^+ , O_2^+ , Xe^+ , Xe^+/O_2 Flooding のスパッタイオンで、分子デプスプロファイリングを可能とするための測定条件などが報告された。PC と PS に関しては、200 eV の Cs^+ で Cross-linking が抑制され良好なデプスプロファイルが得られるが、200 eV の Xe^+ ではうまくいかない結果であった。さらに、ポリマーだけではなく、アミノ酸やビタミンなどの低分子量の有機化合物 (Organic Compounds) においても分子デプスプロファイリングの検討がなされていた。例えば、アルギニン (Arginine) は 200 eV の Cs^+ で良好なデプスプロファイルが得られるが、アスコルビン酸 (Ascorbic acid) ではうまくいかず、200 eV の Xe^+ によるスパッタが必要であること、さらにトリプトファン (Tryptophan) を 200 eV の Cs^+ でスパッタリングすると、 $[M-H]$ イオン強度はスパッタ後に直ちに減少するが、主鎖と側鎖であるアラニン

($m/z=88$) とインドール環 ($m/z=116$) のフラグメントイオンは良好なデプスプロファイルが得られるなど非常に興味深い結果が紹介された。

パネルディスカッション後の口頭発表およびポスター発表ともに Organic Depth Profiling と半導体関連の Depth Profiling が入り乱れて発表が最終日まで続いた。Organic Depth Profiling に関しては、近年の精力的な研究によって、Cross-linking 型と Degrading 型の分類が進められた中で報告された発表内容は、大きく分けて以下の 3 つに大別される。すでに前述した内容と重複するので簡単にまとめると、まず 1 つめは、Cross-linking 型ポリマーを C_{60} イオンスパッタ条件の最適化によって、分子デプスプロファイリングを可能としようという試みである。2 つめは、200 eV 程度の極低エネルギーの Cs^+ , O_2^+ , Xe^+ イオンによる分子デプスプロファイリングである。3 つめは、Ar ガスクラスターイオンをはじめとする巨大クラスターイオンによる分子デプスプロファイリングである。Ninomiya (Kyoto University) からは、有機 EL など最先端デバイスで使われる有機多層膜の Ar ガスクラスターイオン深さ方向分析が示されるなど、材料を選ばないオールマイティな分子デプスプロファイリングの可能性が開けてきた。今後は、 C_{60} イオンスパッタリングでは困難であるが工業的には重要なポリイミド (PI) 系樹脂などへの適用も期待される。

一方で、半導体関連の Depth Profiling に関しては、極浅接合や High- k 膜のデプスプロファイルは減少し、SiGe や Ge に関連する報告が多かった。ポスター発表ではあるが KRISS の K. J. Kim から、Si/Ge 多層膜の SIMS デプスプロファイルにおける膜厚の決定法に関しての報告があった。この多層膜構造は、表面分析研究会でのラウンドロビンテスト [2] の実施や 2009 年 3 月に開催した iSAS-09 でも一部報告 [3] があったため、注目している方も多いかと思う。この方法では、界面位置を Si および Ge の組成プロファイル 50% 位置で定義し膜厚を決定する。しかし SIMS の場合は、組成によって相対感度係数 (RSF) が変化し、組成に対して検出 2 次イオン強度が比例しないというマトリックス効果に見舞われる。ここでポイントとなるのは、RSF を決定するために Si および Ge 単体を用いずに、RBS により組成比を決定した Si 基板上の $Si_{0.524}Ge_{0.476}$ 膜を用いて、Si と Ge の RSF を決定するということである。これは、界面位置付近の Si および Ge の 50% 組成付近において、マトリックス効果を極力低減しようという発想である。詳細

な計算方法は、文献[3]中に記載されている。この方法を用いると、SIMS 固有のヘテロ界面において頻繁に現れる異常ピーク “Interface Artifact” がほぼ消滅する。しかし、1 次イオンのエネルギーを大きくしていくと TEM より決定した膜厚からのずれが大きくなるなど検討を要する点もあるが、SIMS デブスプロファイルで界面位置を決めるのは難しくもあり重要でもあることから、今後の進展に注目したい。

さらに今回は、帰国後のイベントとして、2009 年 10 月 24 日(金)に東京理科大学理窓会館で SIMS17 報告会が開催された[4]。日本から参加できない研究者が多いことが見込まれたため、SIMS XVII 参加者を講師として、会議内容を不参加者へ報告するというものであったが、参加者であった筆者の立場からしても、3 会場平行進行のため全セッションを網羅することができないことや馴染みのない材料分野に対しては、理解の助けとなり非常に有意義な報告会であった。

次回の SIMS 国際会議 (SIMS XVIII) は、イタリアのトレントで 2011 年 9 月 18 日(日)~23 日(金)に開催される予定である[5]。今回の会議を振り返ってみると、日本発の技術である Ar ガスクラスターイオンが会議を席巻した印象が強く残ったが、次回は、どのような話題が注目を浴びるのが今から楽しみである。

参考文献

- [1] SIMS-XVII の HP 内に、第 1 回目の国際会議の記念写真が掲載されている。
<http://www.simsxvii.org/firstsims.html>
- [2] 鈴木峰晴; 「ISO/TC201/ISC4(Depth Profiling) /WG2 RRT 国内活動状況」 第 32 回表面分析研究会講演資料集 pp.8.1-8.5.
- [3] K. J. Kim, J. S. Jang and T. E. Hong, *J. Surf. Anal.* **15**, 229 (2009).
- [4] <http://www.ap.seikei.ac.jp/kudo/SIMS17/>
- [5] <http://www.simsxviii-italy.org/>