

談話室

第18回2次イオン質量分析国際会議(SIMS XVIII) 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

(2012年2月27日受理)

2011年9月18日(日)~9月23日(金)に、「第18回2次イオン質量分析国際会議」(18th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XVIII) がイタリア北部のガルダ湖畔にある Riva del Garda Fierecongressi SpA にて開催された[1]。図1は会場入口の写真である。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18回目である。

会期中は、月曜日の午前中のみ雨に見舞われたが、火曜日以降は晴天に恵まれて、湖半の美しい景色や町並みも楽しむことができた。

本会議は、2会場に分かれて約160件の口頭講演、月曜日と木曜日の2夜に約80件ずつの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。表1にプログラムと設けられたセッションを示す。特徴としては、Life Science のセッションが5つもあるなど、生命科学やバイオ材料への期待が依然として大きいことを示している。一方で、半導体材料のオーラルセッションは完全になくなり、SIMS 研究対象分野が既に大きく様変わりをした感がある。

以下に、筆者が聴講したテーマや会議の様子などについて述べたいと思う。なお現在、クラスターSIMS、生体系材料、有機・ポリマー薄膜などがキーワードとなっているが、半導体・無機材料分野をできる限り聴講した。よって、SIMS XVIIIの内容を必ずしも反映していないかもしれないが、あらかじめご容赦頂きたい。

まず、会議の冒頭では、Professor Winograd (Penn State University) から“Molecular Depth Profiling” と題して基調講演が行われた。クラスターイオンの変

遷に関するレビューや Si 基板上の有機単層膜やデルタ層を有する多層構造の深さ方向分析に対する実験結果、スパッタメカニズムについて報告があった。最後に、Professor Winograd から、Molecular Depth Profiling の次の大きなテーマは、3D imaging であり、装置発展とともに進んでいくであろうという期待と展望が述べられた。

SIMS 研究の主分野となっている Molecular Depth Profiling に関しては、SIMS XVI (金沢)、SIMS XVII (カナダトロント) に引き続き、ポリマーの種類 (Type-I と Type-II) とスパッタイオン種 (Cs^+ , O_2^+ , C_{60}^+) の最適な組み合わせやスパッタ条件 (加速エネルギー、入射角、基板温度、試料回転など) について議論されている。Gilmore (NPL) らからは、Si



Fig. 1 Riva del Garda Fierecongressi SpA.

Table 1. SIMS XVIII のプログラムとセッション.

	9/19(Mon.)		9/20(Tue.)		9/21(Wed.)		9/22(Thu.)		9/23(Fri.)	
Morning 1	PLENARY		Tue 1	Tue 2	Wed 1	Wed 2	PLENARY		Fri 1	Fri 2
	Mon 1 Life Science	Mon 2 Fundamentals	Polymers and molecular surfaces/films	Ultra High Special Resolution SIMS	Instrumental Development	Industrial Applications	Thu-dis Discussion on complementary techniques and multi-technique approaches		Life Science	Cluster Ions
Morning 2	Mon 3 Life Science	Mon 4 Depth Profiling /Inorganics	Tue 3 Life Science	Tue 4 Nanomaterials /Nano- technology	Wed 3 Instrumental Development	Wed 4 Industrial Applications /Tribology Corrosion			Fri 3 Life Science	Fri 4 3D Imaging
Afternoon 1	Mon 5 Fundamentals	Mon 6 Microelectronics	Tue 5 Depth Profiling /Organics	Tue 6 Geology /Archeology /Environment /Forensics	Excursions		Thu 1 Complementary techniques /multi-technique approaches	Thu 2 Data processing /analysis /interpretation		
Afternoon 2	Mon 7 Fundamentals	Mon 8 Energy Applications	Tue 7 Depth Profiling /Organics	Tue 8 Geology /Archeology /Environment /Forensics			Thu 3 Complementary techniques /multi-technique approaches	Thu 4 Data Processing /analysis /interpretation		
Evening			Tuesday Poster Session		Social Dinner		Thursday Poster Session			

基板上の PS 膜と PET 基板の PS 膜を用いて、 C_{60} スパッタにおける NO flooding やサンプル温度の効果を評価していた。 1×10^{-5} mbar の NO flooding で、試料冷却 -100°C 以下が最適の推奨条件であることが示された。 Si 基板のポリマー薄膜以外にも、Irganox1010 / Irganox3114 デルタ多層構造や OLED 系積層構造を対象とする様々な Molecular Depth Profiling が報告されていたが、今会議の特徴としては、やはりスパッタイオン種の比較で Cs^+ , O_2^+ , C_{60}^+ に加えて、Ar クラスタイオンが新たに加わったことである。例えば、Rading (ION-TOF) より、これまで最適なスパッタイオン種が有機物の種類 (PC, PS, PMMA, Irganox, etc.) によって異なっていたのに対して、Ar クラスタイオンでは、これら全ての有機物で最適なスパッタリングが可能であることが報告された。Hammond (Physical Electronics) からは、工業利用で重要なポリマーである polyimide と PET に対して、Ar クラスタイオンのスパッタ条件に関してスパッタ面の XPS 分析結果に基づいた詳細な検討結果が報告された。今後は、このような工業で利用されるポリマーなどの実用分析での活用や分析機関や企業の分析現場に Ar クラスタイオンスパッタが浸透していくことが期待される。

その他のクラスタ-SIMS 関連としては、木曜日に Professor Cooks (Purdue University) から“Ambient Ionization: Fundamentals and Applications in Tissue Imaging, Food Safety and On-line Monitoring” と題した大気下における DESI 法について基調講演があった。日本からは、Ninomiya (University of Yamanashi)

が EDI 法の開発について招待講演されたほか、Fujiwara (AIST) からイオン液体を用いた真空エレクトロスプレをクラスタ-SIMS へ適用する試みが示された。

Focused ion Beam (FIB) に関しては、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。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が、今回、Ultra High Spatial Resolution SIMS というセッションが設けられた。ION-TOF 社からは、Bi クラスタ-FIB についての報告があった。Bi クラスタ-FIB は、電流が小さくなるほど Ga FIB より絞れ、スパッタリング収率が 4 倍大きくなるようである。GaAs, $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$, $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ の積層膜の断面からなる Certified reference material BAM-L200[2]の線分析を実施し、20%-80%のコントラスト幅で 20 nm 以下の lateral resolution が得られると報告された。Oregon Physics 社からは、ICP プラズマ高輝度酸素負イオン (O^- , O_2^-) について報告があった。地質学やバイオ材料など絶縁体の微量元素分析に期待される。

一方で試料加工用イオンビームでの利用としては、Fisher (Physical Electronics) らが、TRIFT V の特徴 (5 軸可動ステージ, 4 箇所イオン銃ポート) を活かした 3D-FIB-TOF Tomography について報告した。Ga FIB による試料加工の後、Ga イオンによる面出しとプライマリーイオンによるイメージング測定を繰り返すことによって、3 次元イメージングを構築する。解析事例として、固体酸化燃料電池 (Solid Oxide

Fuel Cells, SOFC) の積層膜構造中を $50 \mu\text{m}^2 (x-y) \times 10 \mu\text{m} (z)$ のスケールでの3次元元素分布が示された。さらに、本手法の大きな特徴としては、他の手法と比較して、 C_{60} などのクラスターイオンによる Ga FIB ダメージ層の除去が可能となるため、化学情報や分子情報が得られる Tomography の可能性を秘めている点と考えられる。3次元アトムプローブ (3-dimensional Atom Probe, 3DAP) に関しては、かなり鳴りを潜めた感があったが、Discussion on complementary techniques and multi-technique approaches で Kelly (CAMECA) から、これまでに報告されている 3DAP ならではの成果である InGaN/GaN 多重量子井戸層中の In 偏析や合金中の偏析などの紹介に加えて、有機材料に対しての試みについても紹介された。

最後に、筆者が最も多く関わっている半導体材料について、少ないながら表2にまとめてみた。

半導体関連の Depth Profiling に関しては、極浅接合のデプスプロファイルは、LEIS や 3DAP と他手法とのプロファイル比較、High- k 膜関連は、スタック構造のアニール処理によって界面のプロファイル変化を解析する報告が多かった。その他には、SiGe, Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), InGaN の化合物薄膜の組成定量に関する報告も多く、組成成分領域においては、D-SIMS ほどの高感度分析が必要とされないため、TOF-SIMS の利用が多いことも注目される。

D-SIMS の活用としては、Peres (CAMECA) が報告した GaN 系 LED の評価が挙げられる。GaN 系 LED の評価には、高感度・高深さ分解能・高スループットの3条件が満たされていなければならない。D-SIMS でなければこの要求に応えられない。IMS-7f を用いて p 型ドーパントである Mg については、 $\text{Cs}^+ : 2 \text{ keV}$ の CsMg^+ を検出していた。 n 型ドーパントである Si については、 $\text{Cs}^+ : 3 \text{ keV}$ で $^{14}\text{N}_2^-$ および $^{27}\text{Al}^1\text{H}^-$ との質量干渉を避けるために、質量分解度 $(m/z) / \Delta(m/z) \sim 2500$ の高質量分解能モードで $^{28}\text{Si}^-$ を測定することによって、検出下限が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 、深さ分解能は 3.4 nm/decade を達成している。軽元素 (H, C, O) 成分に関しては、 $\text{Cs}^+ : 15 \text{ keV}$ の高スパッタレート条件で、H, C, O の検出下限は、それぞれ $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$, $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$, $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ を得ている。さらに、エピタキシャル GaN 層中の O 濃度を、幾つかのスパッタレート条件で測定された O 濃度値と電流密度の逆数の直線プロットから外挿値から見積もる方法も示された。

イオン照射による原子ミキシングや表面あれとデ

プスプロファイルの深さ分解能の関係などメカニズムに関わる緻密で詳細な解析結果が Kataoka (Fujitsu Laboratories) と Tomita (Toshiba Corporation) より報告があった。Kataoka らは、B デルタ周期構造を有する Si 膜を用意し、系統的に変化させた O_2 イオン照射条件 (加速エネルギーと入射角) と、それに対応して変化するデプスプロファイル、原子ミキシングと表面あれとの関係を AFM, HR-RBS/Channeling, STEM-EELS を用いて詳細に解析していた。とくに、収差補正 STEM を用いた EELS spectrum image によって、 O_2 イオン照射により形成された Si 酸化膜と Si 基板界面の状態分析を実施し、Si/SiO₂ 界面の状態がデプスプロファイルにどのような影響を与えているかまで詳細に評価をしているのには感銘した。

一方、Tomita らは、 $^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ 同位体周期構造を有する Si 膜を用意し、Ripple 構造が形成されない O_2 および Cs イオン照射条件の下でのデプスプロファイル形状についての詳細な解析を SIMS XVII から継続している。デプスプロファイル形状の評価パラメータは、Dowsett の深さ分解能関数の Decay Length (λ_d) と Standard Division (σ) を用いている。本研究の特徴は、なんと言っても、3DAP を用いた ^{28}Si と ^{30}Si の同位体のデプスプロファイルによって原子ミキシングを評価できることである。その結果、 λ_d は主にミキシングの度合いに依存しており、 σ は主に HR-RBS/Channeling によって評価されるダメージ深さに依存していることがわかり、デプスプロファイルの解析に非常に有益な情報を得ている。

今回は、本会議前の 2011 年 9 月 15 日(木)~9 月 17 日(土)にサテライト行事として “SIMS International School” が開催された。SIMS の基礎から最先端の D-SIMS および TOF-SIMS についての講義が行われた。SASJ TOF-SIMS ワーキンググループでは、講義された内容がどのようなものであったかをアドホックミーティングで紹介する企画を “SIMS International School” 参加者と企画中である。

さらに今回も帰国後のイベントとして、2011 年 11 月 28 日(月)に成蹊大学にて SIMS XVIII トピック報告会が開催された。SIMS XVIII 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るが、前回同様、参加者であった筆者の立場からしても、馴染みのない分野や材料系に対しては、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 XIX) は、韓国済州島で 2013 年 9 月 29 日(日)~10 月 4 日(金)に開催される予定である。

Table 2. 半導体関連の主な口頭発表.

	Session	Author	Materials	Note
1	Mon-2-1	A. L. Pivovarov (Coming)	SiO ₂ /Si	Cs ⁺ ,負極性 (IMS-4f) で SiO ₂ 中の Na 分析.
2	Mon-4-1 (Invited)	M. J. P. Hopstaken (IBM)	High- <i>k</i> Si (P-USJ)	High- <i>k</i> /Metal Gate stack 構造中の O 挙動. P ⁻ と PSi ⁻ の比較と Atom Probe との対応 etc.
3	Mon-4-2	R. J. H. Morris (Univ. of. Warwick)	SiGe/Ge	Si _{1-x} Ge _x の全組成分析を目指し O ₂ ⁺ のスパッタ条件の検討. SiGe/Ge 界面 artifact の抑制に注目.
4	Mon-4-3	A. Merkulov (CAMECA)	Si (B-USJ)	SC-Ultra を用いた EXLIE-SIMS の表面ピークの取り扱い (表面酸化膜,深さスケール校正 etc.).
5	Mon-4-4	Y. Kataoka (Fujitsu Lab.)	Si (B-delta multilayer)	HR-RBS/C, Cs-STEM-EELS, AFM を駆使し, O ₂ ⁺ 照射の Depth Resolution を詳細に解析.
6	Mon-4-5	T. Grehl (ION-TOF)	Si (As-USJ)	SIMS, MEIS, LEIS の深さプロファイルを比較. LEIS は As 強度対 Si 強度の線形性がよい.
7	Mon-4-7	F. A. Stevie (North Carolina State Univ.)	ZnO	IMS-6f で ZnO 中の不純物分析の最適化. Au コートは表面汚染, Mg heavy doping は Matrix effect 発生 etc.
8	Mon-6-4	A. Lamperti (IMM-CNR)	High- <i>k</i>	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ /SiO ₂ /Si stack 構造のアニール処理で界面拡散を評価.
9	Mon-6-5	M. Py (MINATEC Campus)	SiGe High- <i>k</i>	Full Spectrum protocol (TOF-SIMS) を用いて, 組成定量する試み.
10	Mon-8-2	K. Kaufmann	CIGS	MCs ⁺ (ToF-SIMS V) で CIGS 薄膜の組成定量の試み. ICP-MS の組成値や XPS 深さプロファイルとも一致.
11	Mon-8-3	K. J. Kim (KRIS)	CIGS	Alloy Reference の検出強度から算出した RSF を用いて, CIGS 薄膜の組成分析を行う.
12	Tue-4-2	J-P Barnes (MINATEC Campus)	InGa _N /Ga _N	GaN microwire 周りに成長した InGa _N /Ga _N 量子井戸構造の膜厚と In 組成を, Bi ⁺ -O ₂ ⁺ で 3D-TOF-SIMS.
13	Wed-1-6	Tom Wirtz (SAM)	SiO ₂ /Si (B-implanted)	Storing Matter technique (セッションバッティングのため, 未聴講)
14	Wed-2-7	P. Peres (CAMECA)	GaN	IMS-7f で GaN 中の H,C,O,Si,Mg 分析.
15	Thu-dis-1 (Invited)	T. F. Kelly (CAMECA)	InGa _N /Ga _N SiGe etc.	InGa _N /Ga _N MQW, SiGe CMOS など APT の紹介. 有機/無機界面の不純物分析など有機系への展開も紹介.
16	Thu-1-1	M. Tomita (Toshiba)	Si (²⁸ Si/ ³⁰ Si)	Si 同位体積層構造を用いて HR-RBS/C からダメージ深さ, Atom Probe から Mixing の度合を詳細に解析.
17	Thu-1-2	P. Bruener (ION-TOF)	High- <i>k</i> SiGe	LEIS と TOF-SIMS (Ar ⁺ スパッタ)を用いた High- <i>k</i> , SiGe 薄膜解析.
18	Thu-3-2	S. Vandervorst (IMEC)	Si (B-USJ)	(セッションバッティングのため, 未聴講)

参考文献

[1] <http://www.simsxviii-italy.org/>[2] http://www.rm-certificates.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_layer_and_surface/bam_l200e.pdf