

解説

SIMSの標準化

本間 芳和

NTT 基礎技術総合研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

二次イオン質量分析法 (SIMS) における標準化活動の現状をまとめた。VAMAS プロジェクトとして実施した GaAs 結晶中不純物のラウンドロビンでは、各種イオン種に対して信頼性の高い相対感度係数を得るとともに、装置機種による相対感度係数の違いが主に一次イオン入射角の差に起因することを実証した。ISO の場ではシリコン中のホウ素の定量の問題を扱い、 ^{10}B と ^{11}B の同位体比補正の必要性を示した。

1. はじめに

表面分析の国際標準化活動は、VAMAS プロジェクトを舞台として、AES や XPS の電子分光の分野を中心に進められてきた。一方、SIMS に関しては、イオン生成の基礎過程の理解がまだ不足していることやデータの装置機種依存性が大きいことから、過去における標準化の試みは限られたものであった。しかし、1991 年に International Organization for Standardization (ISO) に表面化学分析の標準化を進める Technical Committee (TC) 201 が設置され、SIMS もその Subcommittee (SC) の一つに加えられたことにより、国際標準化の表舞台に上がることになった。日本は SIMS の SC (SC6) の議長国として SIMS の国際標準化を主導していく立場にある。このため、標準化を支える基礎的検討を組織化して行っていくことが必要になっている。本稿では、SIMS の標準化の現状をより広く知っていただくため、これまで筆者らが進めてきた VAMAS や ISO/TC 201/SC 6 における活動の状況をまとめた。

2. SIMS における定量分析と問題点の所在

以下では、冗長ではあるが電子分光を専門とする諸氏のため、SIMS の定量に付随する問題をまとめてみたい。

SIMS における元素 M の同位体 M_i の二次イオン強度 I_{M_i} は、一次イオン強度 I_p 、母材のスパッタリング収率 S 、元素 M の濃度 C_M (全濃度に対する比)、同位体 M_i の存在確率 α_i 、元素 M の二次イオン化効率 β_M 、および、質量分析計の透過効率 η (検出器の検出効率も含む) に比例する。

$$I_{M_i} = I_p \cdot S \cdot C_M \cdot \alpha_i \cdot \beta_M \cdot \eta \quad (1)$$

β_M が SIMS の基本量であるが、一般には装置の η を求めるのは困難なため β_M の絶対値を知ることができない。そこで、便宜上、 $\beta_M \eta$ を実効イオン収率 (useful yield or fractional yield) として用いる。実効イオン収率はイオン注入試料 (ドーズ量 Φ) を用いると容易に求められる。即ち、注入イオンの飛程を十分に含むように (1) 式の時間積分を行うと (イオン注入試料では、 $\alpha_i = 1$)、

$$\beta_M \eta = \frac{1}{A\Phi} \int I_{M_i} dt \quad (2)$$

ここで、 A は分析面積である。一般の分析では実効イオン収率よりも、既知濃度の標準試料を用いて相対感度係数 (RSF) を求めて定量する場合が多い。RSF を用いた定量は以下のように行う。(1) 式をリファレンス元素 R の同位体 R_j に

対して比を取ると次式が得られる。ただし、 I_{M_i} に対するバックグラウンド I_B も考慮する。

$$\frac{(I_{M_i} - I_B)/\alpha_i}{I_{R_j}/\alpha_j} = \frac{C_M \beta_M}{C_R \beta_R} = \frac{C_M}{k_{M,R}} \quad (3)$$

ここで、 $k_{M,R}$ ($= C_R \beta_R / \beta_M$) が元素Mの元素Rに対する相対感度係数である。実際の定量分析では、便宜上、同位体存在比も相対感度係数に含め、

$$k_{M,R} = \frac{C_R \alpha_j \beta_R}{\beta_M \alpha_i} \quad (4)$$

を同位体 M_i の相対感度係数として用いる場合が多い。この場合、定量値は次式から求まる。

$$C_M = k_{M,R} \frac{I_{M_i} - I_B}{I_{R_j}} \quad (5)$$

$k_{M,R}$ や $k_{M,R}'$ は対象元素の濃度が既知である試料を用いて(3)式あるいは(5)式から求めることができる。また、イオン注入試料の深さ方向分析から求める場合には、(3)式の深さ方向の積分形から容易に導出されるように、相対イオン強度の積分値とドーズ量との比較から $k_{M,R}$ が求まる。

SIMS では同じ元素のイオン収率が母在によって異なる、いわゆる母材効果 (matrix effect) が非常に大きいため、高精度な定量には材料/元素の組み合わせごとに標準試料による感度校正が必要である。また、さらに状況を複雑にしているのは、イオン収率や相対イオン強度(分析元素とリファレンス元素のイオン強度比)等の基本量が測定する装置に大きく依存することである。母材効果の大きさを取っても、機種によって全く逆の傾向を示す場合さえある。この機種間の差の原因は、イオン収率の一次イオンビーム入射角依存性によって、ある程度説明がつくと考えている[1]。これは、SIMS ではイオン収率を高める目的で、酸素や Cs のような

化学的に活性なイオン種を一次イオンとして用いているために生じる現象である。スパッタリング収率が一次イオンビームの入射角に依存するため、これら一次イオン種の表面濃度もこれに応じて変化し、イオン収率の変化を引き起こす。

3. VAMAS における活動

3.1 VAMAS Project 19: Round robin SIMS

study of impurities in GaAs crystals

日本学術振興会 145 委員会における GaAs 結晶を用いたラウンドロビン分析から、SIMS 測定再現性は注意深い測定を行えば数~10%であるので、定量値の正確さは標準試料の正確さによって決まることを示した[2]。また、GaAs 結晶中不純物の RSF が、機種別にまとまりを持つことを明らかにした[3,4]。これをもとに、本プロジェクトでは、機種別の相対感度係数データベースを用いた簡易定量法を提唱し、より多くの機種を用いた検証と、装置依存性の原因の解明を目指している。異機種間の差は一次イオンビームの入射角に依存するところが多いので、入射角依存性を補正すれば異機種間で感度係数を変換することが可能と予想している。

Table 1. Participating laboratories

RR-II	Y. Gao	Charles Evans & Associates
	M. Maier	Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik
	K. Sasakawa	KOBELCO Research Institute, Inc.
	D. E. Sykes	Loughborough University of Technology
	H. Toshi	Mitsubishi Kasei Corp.
	K. Sasa	Mitsubishi Materials Corp., Central Research Institute
	A. Igo	NTT Advanced Technology
	Y. Homma	NTT Interdisciplinary Research Laboratories
	T. Adachi	Seiko Instruments Inc.
	T. Anigaki	Sony Corp., ULSI R&D Laboratories
	S. Suzuki	Sumitomo Metal Mining Co. Ltd. Central Research Lab.
	M. Inaba	Toshiba Research and Development Center
RR-I	H. Takase	Canon Inc., Canon Research Center
	H. Shichi	Hitachi Ltd., Central Research Center
	Y. Yoshioka	Matshita Technoresearch, Inc.
	H. Koyama	Mitsubishi Electric Corp., LSI Research and Development Lab.
	T. Yoshimi	Mitsubishi Metal Corp., Central Research Institute
	T. Akai	Mitsubishi Monsanto Chemical Co.
	T. Kamejima	NEC Corp., Environment Protection Engineering Research Lab
	T. Obata	Nippon Mining Corp., Central Research Laboratories
	Y. Homma	NTT Applied Electronics Laboratories
	T. Adachi	Seiko Instruments Inc.
	T. Tanigaki	Sharp Corp., Central Research Laboratories
	M. Shibata	Sumitomo Electric Industries, Ltd., R & D Group
	M. Hirano	Sumitomo Mining Co. Ltd
	I. Tachikawa	Thomson Japan
	K. Okuno	Torey Research Center, Inc.

3.2 ラウンドロビン分析

試料には学振 145 委員会 GaAs 結晶の中から、化学分析値の正確さの高い高濃度ドーパ結晶を各元素につき 1 個選択した。分析対象元素は B, Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, In, Te である。Table 1 に参加機関と代表者を示す。学振 145 委員会 C 分科会のデータも使用するので、同分科会のラウンドロビン (RR-1: 1986-1989) 参加機関も本プロジェクトのメンバーとして扱った。第二次のラウンドロビン (RR-2) は 1993 年から 1995 年にかけて実施した。国内では旧 VAMAS-SCA-JAPAN の委員会を通じて参加メンバーを募集した。5 カ国 21 機関に試料を配付し、現在までに 12 機関から分析結果を入手した。使用された装置は、磁場型の質量分析計では Cameca IMS 3f, 4f, 5f, Hitachi IMA-3, 四重極質量分析計では Atomika A-DIDA 3000, Atomika 6500, Atomika 4000 であった。四重極質量分析計の装置の一部を用いて、一次イオンの入射角を変化させた場合のデータも取得した。

3.3 得られた結果

ここでは、各参加機関の詳細な測定条件や結果の記述は省略し、主な結果のみを述べる。Fig. 1, 2 は B と Cr について X^*/As^* ($X=B, Cr$) に対する各機関の RSF を装置機種別にプロットしたものである。C, H, A はそれぞれ Cameca, Hitachi, Atomika グループを表し、1 桁台の数字は今回の RR-2 の参加機関、2 桁台の数字は RR-1 の参加機関を表す。Atomika グループについては垂直入射のデータを示した。Hitachi グループのデータは統計的に扱うのに十分な参加機関数が得られていないが、他の装置グループでは RSF の値が相対標準偏差 20% 程度で一致している。RR-1 と RR-2 の一致も良い。一方、機種間で比較すると、Cr では装置間の差が小さいのに対し、B では Atomika グループと他の 2

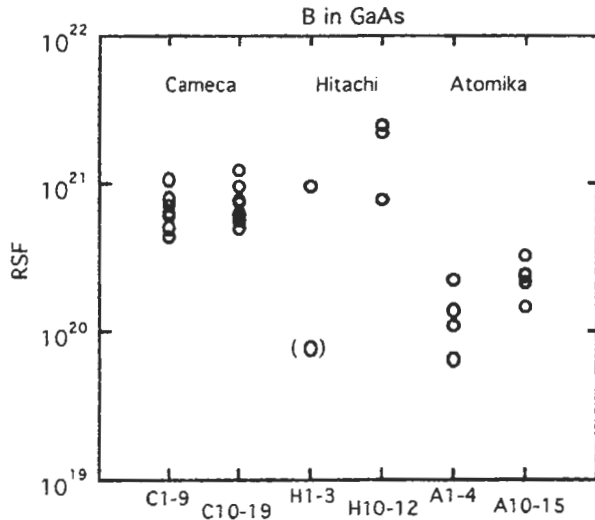


Fig. 1. Instrument-dependence of RSF for boron: A larger instrument-dependence case.

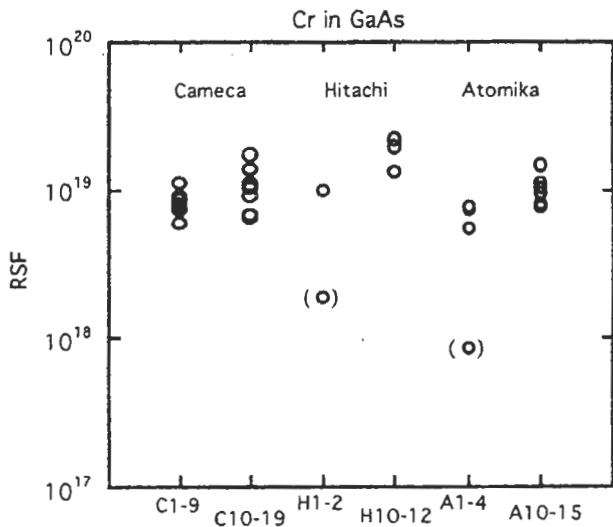


Fig. 2. Instrument-dependence of RSF for Cr: A smaller instrument-dependence case.

グループとの間に 1 桁近い差がある。他のイオン種に対しても、装置グループ内での RSF のばらつきは大部分が 20~50% の範囲に収まった。

Fig. 3~Fig. 5 は各装置の一次イオンビーム入射角に対して RSF をプロットしたものである。Cameca および Hitachi グループについては平均値を示した。Atomika グループに関しては、機関 A2, A3, A4 で測定した入射角を変化させたデータを示してある。ばらつきは大きいものの、いずれのイオン種でも、Cameca, Hitachi の RSF は Atomika の装置で測定した入射角依存性の

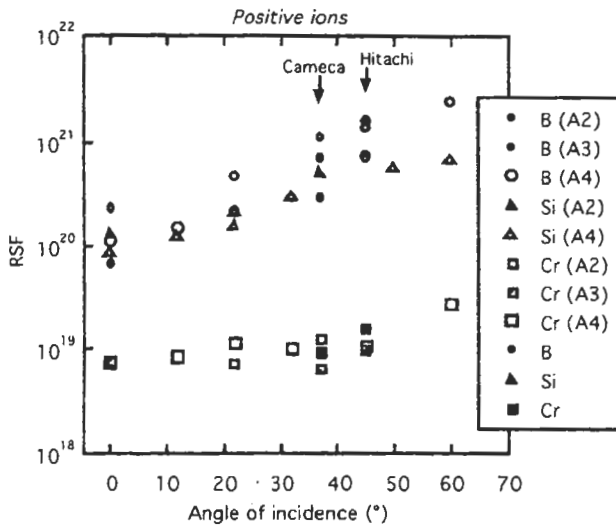


Fig. 3. Impact-angle-dependence of RSF for B, Si and Cr: Comparison between RSFs measured with quadrupole-based instruments (A2-A4) and those with magnetic sector-based instruments (full symbols).

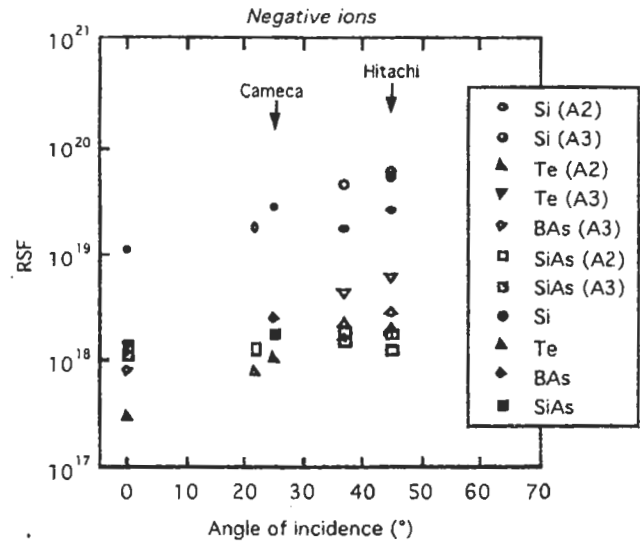


Fig. 5. Impact-angle-dependence of RSF for negative ions: Comparison between RSFs measured with quadrupole-based instruments (A2, A3) and those with magnetic sector-based instruments (full symbols).

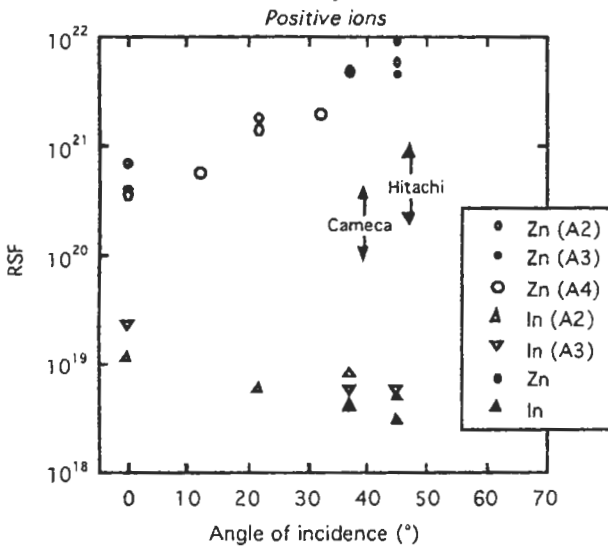


Fig. 4. Impact-angle-dependence of RSF for Zn and In: Comparison between RSFs measured with quadrupole-based instruments (A2-A4) and those with magnetic sector-based instruments (full symbols).

曲線上にほぼ乗っている。例えば、Fig. 1, 2で見られた B と Cr の間の機種依存性の差は、入射角依存性の違いとして現れている。Fig. 5に示したように、正イオンばかりでなく、Cs ビーム照射下の負イオンについても、Cameca, Hitachi の RSF は Atomika の入射角依存性と整合している。したがって、機種間の RSF の差が一次イオンビームの入射角の差に起因するという仮説が実証されたといえる。Table 2 には各種イオン

種に対して、装置機種別に平均した RSF の値を示す。相対標準偏差は多くの場合 30% 以下であり、同一機種間の一致はよい。これらの RSF を用いると、半定量的な分析を行うことができる。

4. ISO/TC 201/SC 5 (SIMS) の活動

2.1 基本方針

ISO の場ではより実用的な観点から、SIMS による定量分析方法の規格を検討している。ここでの基本方針は、当面のテーマをダイナミック SIMS による定量分析に限定し、かつ産業的に有用な材料と不純物元素の組み合わせで、一つひとつの規格を作成することである。また、ダイナミック SIMS が深さ方向分析法であるにもかかわらず、濃度勾配を持たない均一ドープ試料の定量を優先して進める。これは、深さ方向スケールの校正を SC4 (Depth profiling) の規格の成立を待って進めたいという思惑があったためである。このポリシーのもとで最初の新作業項目 (New Work Item) としてわが国から提案したのがシリコン中の均一ドープホウ素の定量分析であった。

当初のわが国の提案は、シリコン産業界で広

Table 2. Relative sensitivity factors in GaAs

O ₂ ⁺ -beam/ positive-ions		Reference: As							
		B ⁺	Si ⁺	Cr ⁺	Mn ⁺	Fe ⁺	Cu ⁺	Zn ⁺	In ⁺
Cameca	<i>RSF</i>	7.0E+20	5.1E+20	9.3E+18	3.1E+19	6.8E+19	7.4E+20	4.7E+21	3.9E+18
	<i>N</i>	19	9	19	19	19	17	9	15
	<i>RSD</i>	27%	32%	27%	50%	24%	37%	46%	26%
Hitachi	<i>RSF</i>	1.6E+21	3.8E+20	1.6E+19	4.6E+19	2.2E+20	1.5E+21	4.6E+21	2.9E+18
	<i>N</i>	4	2	4	5	4	4	2	4
	<i>RSD</i>	46%	75%	30%	52%	43%	35%	78%	45%
Atomika	<i>RSF</i>	1.9E+20	1.0E+20	8.9E+18	1.4E+19	3.3E+19	2.3E+20	4.6E+20	1.5E+19
	<i>N</i>	4	2	4	5	4	4	2	4
	<i>RSD</i>	38%	22%	27%	32%	50%	36%	26%	31%

Cs ⁺ -beam/ negative-ions		Reference: Ga						
		Si ⁻	In ⁻	Te ⁻	BA ⁻	SiAs ⁻	InAs ⁻	TeAs ⁻
Cameca	<i>RSF</i>	2.7E+19	1.4E+22	9.9E+17	2.3E+18	1.7E+18	1.2E+20	1.3E+19
	<i>N</i>	19	9	18	9	9	9	9
	<i>RSD</i>	49%	25%	31%	26%	27%	28%	37%
Hitachi	<i>RSF</i>	5.4E+19	3.2E+22	1.9E+18				
	<i>N</i>	5	2	4				
	<i>RSD</i>	70%	1%	49%				
Atomika	<i>RSF</i>	1.4E+19		5.0E+17		5.7E+17		
	<i>N</i>	2		2		2		
	<i>RSD</i>	74%		49%		27%		

く使われている抵抗率を基準に SIMS のホウ素イオン強度を校正するものであった。抵抗率を用いた背景には、シリコン中のホウ素について現状では化学分析等による定量規格が存在しないことがあった。これに対し、米、英、独の委員は米国 NIST が開発したシリコン中ホウ素イオン注入標準試料を標準に用いるように強く主張した。イオン注入標準試料は深さ方向の標準化の問題を含むため、わが国としては本件の採用には消極的であった。しかし、NIST のイオン注入標準試料は、現在唯一の certified reference material (CRM) であるため、ホウ素の絶対値の決定にはこの使用を認めざるを得ない面があった。また、わが国も信頼性の高い抵抗率標準試料を恒常的に提供する体制にないことから、NIST 標準試料を一次標準として抵抗率標準試料を校正し、抵抗率標準を二次標準として用いることで妥協した。

ところが、NIST 標準試料を用いることにより思わぬ問題を抱え込むことになった。この標準試料にはホウ素の同位体 ¹⁰B が注入されているが、一般的にはイオン注入した ¹¹B や天然同位体組成のホウ素がシリコン中のドーパントとして用いられている。ラウンドロビン試験の結果、Fig. 6 に示すように質量分析計の種類や設定条件によって、¹⁰B と ¹¹B の相対感度が変化することが明らかになった ($\alpha = {}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$, δ は実際の同位対比に対する補正係数) [5]。この差は

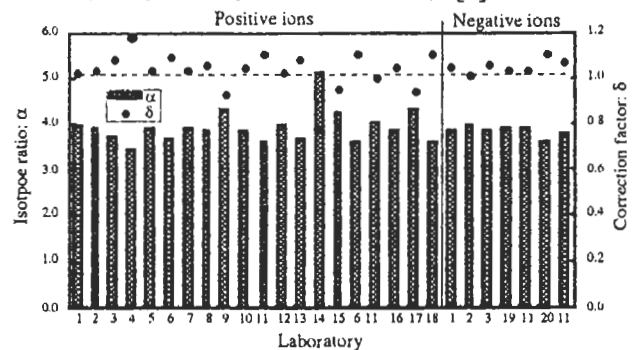


Fig. 6 Measured isotope ratio and correction factor

通常予想される質量数依存性($\propto\sqrt{M}$)よりも大きい。これは、NIST 標準試料を用いたのでは ^{11}B に対する正確な RSF が求められないことを意味する。そこで、両同位体に対する感度校正の手順を組み込むことが必要になった。この問題は、磁場型の質量分析計を用いて $^{10}\text{B}^+$ と $^{11}\text{B}^+$ の代わりに $^{10}\text{B}^{28}\text{Si}^+$ と $^{11}\text{B}^{28}\text{Si}^+$ を検出して二次標準の同位体組成を校正し、二次標準を同位体比較の標準としても用いることで一応の解決策を得た。これは磁場型の質量分析計の場合、質量数 38 と 39 に対する感度差が質量数 10 と 11 に対する差よりも小さいと期待されるからである。同位体補正は予期せぬ問題であったが、逆にこの補正方法を盛り込むことで、本規格の有用性が高まったといえる。

5. 今後の展望

SIMS に関しては、以上で述べたように、VAMAS, ISO とともに定量化の観点から標準化が進められている。母材効果が大きく定量化の定式化が困難という SIMS の特殊事情から、当面、材料・元素系ごとの標準化が進められていくことになろう。一方、測定手法の標準化という観点では、定量と絡んだ深さ方向分析データの取得方法をテーマに取り上げる必要が生じている。SC6 では深さ方向分析の問題を避けてバルク試料を扱う方針であったが、イオン注入標準試料の使用が盛り込まれたため、深さ方向測定への対応が不可避になった。今後、イオン注入試料の標準化に歩調を合わせ、SIMS 深さ方向分析の標準化を推進しておくことが必要である。定義や標準試料では、SIMS には電子分光法とは別のものが必要なケースも多く（例えば、深さ方向分解能の定義やその測定試料）、独自の対応を迫られる場合もある。

References

- [1] Y. Homma and K. Wittmaack *J. Appl. Phys.* 65, 5061 (1989).
- [2] Y. Homma, S. Kurosawa, Y. Yoshioka, M. Shibata, K. Nomura, and Y. Nakamura : *Anal. Chem.* 57, 2928 (1985).
- [3] Y. Homma, S. Kurosawa, Y. Kubota, Y. Nakamura, K. Nomura, M. Shibata, H. Shichi, J. Takahashi, Y. Yoshioka and T. Ogawa in *SIMS VII*, eds. A. Benninghoven, C. A. Evans, K. D. McKeegan, H. A. Storms and H. W. Werner, Wiley, Chichester, p. 119 (1990).
- [4] H. Shichi et al. *Surf. Int. Anal.* 21, 23 (1994).
- [5] Y. Homma et al. *SIMS X* in press.

Standardization of Secondary Ion Mass Spectrometry

Y. Homma

NTT Science and Core technology Laboratory
Group

3-9-11 Midoricho, Musashino-shi, Tokyo 180

A status report is given on activities of SIMS standardization. As a VAMAS project, SIMS round robin tests have been conducted using bulk GaAs samples uniformly-doped with various impurity elements. The first round robin was done in 1986-1989 with 19 participants in Japan. The second one was during 1993-1995 with 12 laboratories from Japan, UK, USA, and Germany. More than 30 data sets of relative ion intensities have been obtained for B, Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, In, and Te in GaAs. Relative sensitivity factors both for positive and negative ions are derived for several types of SIMS instruments. The effect of the primary-ion incident angle has been examined using quadrupole-based instruments and shown to cause the instrument-dependence of relative sensitivity factors.

In ISO/TC201/SC6, quantification using uniformly doped material is given priority over depth profiling in the standardization of dynamic SIMS. A working group has been established to conduct boron quantification in silicon using uniformly doped materials. Resistivity-based boron-doped silicon samples are used as the secondary reference materials, which are calibrated against the NIST boron-implanted certified reference material. Correction for the mass fractionation effect between ^{10}B and ^{11}B was found to be indispensable to use boron-ion-implanted reference materials.

質疑応答：査読者 吉原（金材技研）
福島（無機材研）

1. 吉原：わかりやすく問題点が挙げられており、これからのSIMSの標準化の目指す方向が明確に示されています。SIMSの標準試料としてNISTのイオン注入試料が一次標準とし、それをもとに抵抗率標準試料を二次標準として校正するという記述がありますが、二次標準試料はどのようにして供給されるのかについての記述が見あたらないようです。可能ならば、二次標準試料に関する供給体制に関する説明を「付録」あるいは「注」としてでも、付け加えていただけないでしょうか。

著者： シリコン中ホウ素の定量分析における二次標準について

現在検討しているISO規格案の大筋は以下のようなものです。

- ・一次標準としてNISTのイオン注入CRMを用いる。
- ・二次標準として抵抗率からおおよそのホウ素濃度を決定したシリコンウエーハを用いる。
- ・それぞれの分析機関において、NIST CRMを用いて二次標準のホウ素濃度を校正する。
- ・日々の分析の標準試料（作業標準試料）としては二次標準を用いる。

二次標準に用いるウエーハはそれぞれの分析機関で用意します。このとき、抵抗率の測定法やホウ素濃度への変換のしかたはASTMの規格に従います。

当初、我が国の提案は抵抗率で厳密にホウ素濃度を決定するというものでした。しかし、このためには高い精度の測定が要求され、抵抗率測定法の厳密な規格を作るか、特定の機関が二次標準を提供し続けることが必要です。現段階ではいずれも困難であることが判明しましたので、上記のように、二次標準は市販のウエーハを用いてNIST CRMで校正する方式に変更しました。

2. 福島：Fig.1～Fig.4までは、おそらく1次イオンビームに酸素を用いているものと思いますが、その点を本文中に明記しておく方が良いと考えます。また、ビームの加速エネルギー条件についても1言記しておく、さらに親切でしょう。

著者：実験条件を省いたため、肝心の1次イオンビーム種を書き漏らしました。Fig.1～Fig.4までは1次イオンは O_2^+ です。ビームエネルギーは統一していませんので5.5 keVから13 keVの範囲の値が取られています。厳密にはCamecaの装置の場合、ビームエネルギーによって入射角が37～42

°の範囲で変化していますが、これを無視して平均化しています。

Fig. 5は Cs^+ ビームで、ビームエネルギーは8～14.5 keVです。

3. 福島：Fig.6ですが、すべてセクタタイプでの測定でしょうか。Qポールタイプでは、どの様であったのでしょうか。Fig.6に関する測定系の説明を若干補足していただくと良いと考えます。

著者：重要なご指摘です。正イオンの分析（ B^+ 検出）では機関番号1～14までが磁場セクタタイプ、15から右の6機関が四重極（Qポール）タイプです。負イオン分析（ BSi^- 検出）では左側5機関（機関番号1～3, 19, 11）が磁場セクタタイプ、右側の20と11が四重極（Qポール）タイプです。

4. 福島：機種間の差の原因として、入射角依存性を挙げておられます。これに関して異論は無いのですが、試料にかけられているバイアスの問題は如何でしょうか。

Figs.3,4の結果から、（おそらく3種類ともバイアス条件が異なるでしょうから）バイアスの影響はそれほど強く無い（一次近似としては無視できる）と考えて良いのでしょうか。また、バイアスが2次イオン収率に与える影響は如何でしょうか？

著者：試料バイアス（二次イオン加速電圧）は磁場セクタタイプでは数kVであるのに対し、Qポールタイプは高々100 V程度と大きく異なります。それにもかかわらず、Fig. 1～5に示しましたように、両タイプの装置の相対感度係数が同一の入射角依存性に従うように見えますので、試料バイアスの影響はほとんどないと考えています。

試料バイアスは装置の透過効率には大きく影響しますので、 $\beta\eta$ (useful yield) は試料バイアスに依存します。

5. 福島：二つのホウ素の同位体の相対感度の機種間のばらつきの原因として、具体的にどのような事が挙げられるのでしょうか。

著者：明確な原因は明らかになっていませんが、質量分析計や検出器の設定条件に依存するようです。例えば、検出器であるエレクトロンマルチプライヤーに印加する電圧が低すぎる場合、質量数10のホウ素同位体と11のホウ素同位体の感度差が大きくなります。

6. 福島：結論として、「標準化を材料・元素別に進めていく」とありますが、機種依存性の部分は具体的にどのように処理されようとしているのでしょうか。

著者：個人的には機種依存性の補正に関心を持っており、標準化の一つの方向であると考えておりますが、ISOレベルでのテーマとして取り上げるのはまだまだ先のことになります。現在は、機種別のデータの積み上げと、入射角以外の要因の影響を評価するなど、基礎的な検討を継続して行うことが必要と考えます。