

© 1991 ISIJ

## 論文

## 非共鳴多光子吸収イオン化法による鋼中微量元素の定量

林 俊一\*・橋口栄弘\*・Bruce J. McIntosh\*<sup>2</sup>・大坪孝至\*<sup>3</sup>

## Determination of Trace Impurities in Steel Samples by Nonresonant Laser Post-ionization

Shun-ichi HAYASHI, Yoshihiro HASHIGUCHI, Bruce J. McINTOSH and Takashi OHTSUBO

## Synopsis:

Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS) employing nonresonant laser post-ionization has been studied for quantitative analysis of steel standard sample. SNMS technique can overcome weakpoint of the conventional SIMS, that is, low quantitiveness, by means of detecting sputtered neutrals.

Because the numbers of sputtered neutrals are proportional to the concentration of the surface of the sample. In this report, impurity elements in the steel sample were evaluated quantitatively down to ppm level. And metallic contaminant elements on the silicon surface were confirmed to be quantitatively determined down to  $10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>. And post-ionization efficiency was also estimated, resulting nearly 16%.

**Key words:** SIMS; post-ionization; laser ionization; trace analysis; surface analysis; sputtered neutral; secondary ion; quantification.

## 1. 緒 言

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は高エネルギー (数~数 10 kV) のイオンビームを試料に照射し、試料からスパッタ現象により、二次的に放出される試料原子に関連する二次イオンを質量分析計で検出し、試料中に含まれる元素または分子を分析する方法である。SIMS は、(1)高感度の表面の元素分析が可能、(2)水素をはじめとする全元素の検出が可能、(3)深さ方向の情報が得られる、(4)サブミクロンオーダーの平面分解能を有するといった特徴から、これまで鉄鋼材料および高純度半導体材料中の元素の挙動を評価する高感度表面分析法として広く利用されてきた。しかし、SIMS は元素間の感度差が大きい (4~5 桁) ことや、共存元素の影響で、二次イオン化効率が大きく変化してしまう (マトリックス効果) ため定量性が低く、詳細な材料物性を評価することが困難である。近年、これらの問題を解決する方法として、スパッタ中性粒子を後段でイオン化 (ポストイオン化) する方法が検討され

てきている。一次イオンを固体表面に照射した時、放出される中性粒子数は表面組成にはほぼ比例しているため、ポストイオン化が高い確率で実現できれば、定量性が飛躍的に向上すると考えられるためである。また、中性粒子数は二次イオン数の  $10 \sim 10^5$  倍もあり、これを効率よくポストイオン化できれば、極微量高精度定量法ともなりうる可能性がある。ポストイオン化の手段としては (1)電子衝撃を用いる方法<sup>1)</sup>、(2)プラズマを用いる方法<sup>2)</sup>、(3)グロー放電を用いる方法<sup>3)</sup>、(4)レーザーを用いる方法<sup>4)~9)</sup> などが検討されている。我々はその中でレーザー光を照射してポストイオン化する方法が従来 SIMS の特徴を損なわず、また高感度化が達成できる最も有効な手法と考えている。それは次のような理由による。

(1) 高光密度のレーザー使用によりポストイオン化効率が低い。

(2) 一次イオンビームを用いて微小部分分析が可能。

(3) プラズマなどを用いた時と比較して質量分析のバックグラウンドが低い。

平成 2 年 9 月応用物理学会第 51 回学術講演会にて発表 平成 3 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1991)

\* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> V. G. Scientific Ph. D.

\*<sup>3</sup> (社)日本鉄鋼連盟 工博 (The Japan Iron & Steel Federation)

(4) 光化学反応を利用するため理論的な考察を与えやすい。

また、レーザーポストイオン化法には共鳴多光子吸収イオン化法 (Resonant multi-photon post-ionization: RPI) と非共鳴多光子吸収イオン化法 (Nonresonant multi-photon post-ionization: NRPI) がある。共鳴多光子吸収イオン化法とは、特定元素の中間励起状態の特定のエネルギー準位にレーザー光のエネルギーを調整し、共鳴させることにより特定元素を選択的に高い確率で励起させる<sup>8)9)</sup>。励起された原子がさらに光子を吸収してイオン化したものを検出する方法である。それに対して、非共鳴多光子吸収イオン化法は1個の原子が2個以上の光子と同時に相互作用して実在しない仮想的な準位 (存在確率が非常に小さい、寿命が短い。) を経出してイオン化する方法である<sup>4)5)</sup>。この場合、光子のエネルギーは原子のイオン化ポテンシャルより大きい必要はなく、 $N$ 個の光子のエネルギーの合計がイオン化ポテンシャルを超えていればよい。そして、 $N$ は原理的にどんな大きな値もとらう。ただし、 $N$ 光子イオン化の確率が近似的に  $\sigma_N I^N$  ( $I$ は入射光強度 (photons/cm<sup>2</sup>·s)) に比例する。ここで、 $\sigma_N$ は非共鳴多光子吸収イオン化断面積であるが、 $N$ の値が大きくなるにつれて極端に小さくなることが知られている。たとえば、 $N=2$ の場合、 $\sigma_N \approx 10^{-50}$ 、 $N=3$ の場合、 $\sigma_N \approx 10^{-80}$ 、 $N=4$ の場合、 $\sigma_N \approx 10^{-110}$ などが調べられている<sup>10)</sup>。そのため、弱い光のもとでは $N$ の大きな過程は起こる確率は極端に小さくなる。よって、この手法は近年の著しいレーザーの発達 (高輝度、安定性、集光技術など) によって、初めて実現できるようになったといえる。我々は全元素の高感度検出および定量的評価法の確立を目的として、非共鳴多光子イオン化法を検討した。非共鳴多光子吸収イオン化法の研究は BECKER らによって進められ、SALI (Surface Analysis by Laser Ionization) の名で知られているが、微量元素の定量限界の決定、元素間の感度差

の改善などはあまり検討されてこなかった。今回、この手法が鋼中微量元素の定量的評価に有効であるかを検討した。また、シリコンウェハの表面に金属元素 (Cr, Co, Ni) を定量的に塗布した試料を測定し極表面の分析への有効性とポストイオン化効率を評価した。

## 2. 非共鳴多光子吸収イオン化 SIMS の原理

非共鳴多光子吸収イオン化に必要な高密度エキシマレーザーがパルス発振であることから、イオンビームをパルス化して検出器との同期をとる飛行時間型二次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) との組合せが最も有効検出効率 (Useful yield) を向上できる。有効検出効率とは、検出された特定元素の原子数と一次イオンによりスパッタされた試料中の特定元素の原子数の比である。この値を向上させることが、高感度化を達成させることにつながる。パルス化された一次イオン ( $\text{Ar}^+$ ) が試料に照射されると、試料表面からスパッタされた荷電粒子および中性粒子が立体角をもって放出される。二次イオンは試料と引出し電極 (Extraction electrode) の間の電位差により加速され、TOF 検出器に導入される。中性粒子は電荷を持たないため、真空中をドリフトした後、試料直上 1 mm の地点にあるレーザー光の焦点で非共鳴多光子吸収イオン化に十分な光子密度を得て、ポストイオン化される。ポストイオン化された粒子はこの時点で、電場により加速される。そのため、ポストイオン化された粒子と二次イオンとの間に運動エネルギーの差が生じる。このため、二次イオンはリフレクタ内の阻止電場内を通過するが、ポストイオン化された粒子は、反射されると同時にエネルギー補償されてマイクロチャンネルプレートに到達し、検出される (Fig. 1)。

## 3. 装置概要

本実験は VG IONEX 社製 IX23 TOF-SIMS 装置を用いた。装置の内容については以前の報告があるので割

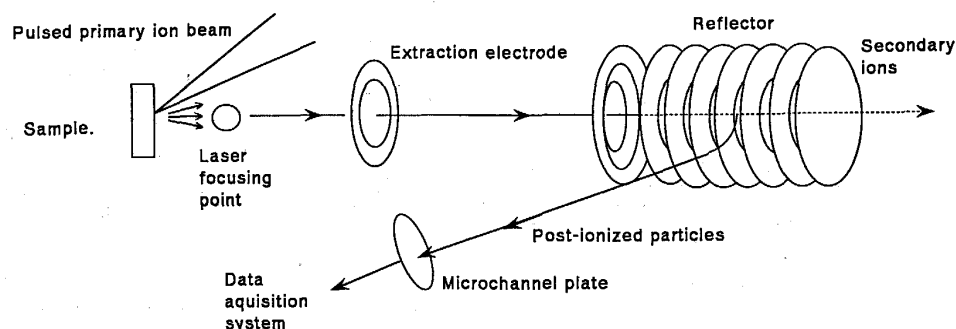


Fig. 1. Schematic diagram of NRPI.

愛する<sup>11)12)</sup>。ただし、ポストイオン化用に TOF 検出器としては Poschenreider 型のものから静電反射型のものに代え、エネルギー補償と二次イオンの除去等の最適化を行った。また、スパッタ中性粒子数を増加させるために輝度の高いデュオプラズマトロン型イオン源を設置し、一次イオンに  $\text{Ar}^+$  を用いた。一次イオンの条件は、加速電圧 10 kV、電流  $2 \mu\text{A}$ 、一次イオンパルス幅は  $4 \mu\text{s}$  とした。用いたレーザーは、LAMBDA-PHYSIK 社製 LPX210i "F" で KrF (波長 248 nm) および ArF (193 nm) を用いた。繰返し周波数は 80 Hz、エネルギーは  $100 \text{ mJ/pulse}$  とした。また、用いたパルス幅は、KrF が 22 ns、ArF が 18 ns であった。レーザービームはレンズ系を通して、試料直上 1 mm に  $100 \mu\text{m}$  のビームに絞り込み、 $10^{11} \text{ W/cm}^2$  程度の光密度を得られるようにした。イオンビーム、レーザービーム、TOF 検出器は繰返し 80 Hz で同期をとり、一定時間のパルス数だけ検出信号を積算し、質量スペクトルを得た。

#### 4. 実験および考察

##### 4.1 NRPI による鉄鋼試料中の不純物分析とレーザー光エネルギー依存性

NIST の鉄鋼標準試料 No. 463 を用いて不純物として含まれる元素を検出し、その信号強度からそれぞれの元素の相対感度をもとめた。また、KrF (波長 248 nm : 5.0 eV) と ArF (波長 193 nm : 6.4 eV) エキシマレーザーを用いて、同一試料で NRPI 信号を測定し、ポストイオン化のレーザー光エネルギー依存性を調査した。用いた NIST 鉄鋼試料の組成を Table 1 に示す。

NRPI 測定で得られたマススペクトルを Fig. 2 ( $M/e = 85 \sim 135$ ), Fig. 3 ( $M/e = 165 \sim 215$ ) に示す。Fig. 2, 3 から、ArF を用いた場合の方がスペクトル強度が高いことがわかる。ただし、さまざまな分子イオンの生成も観測されるためスペクトルが複雑になっている。単原子イオンのスペクトルに注目すると、ArF の結果は KrF よりも数倍の強度になっていることがわかる。また、Pb については ArF の方が極端に感度が高いが、Pb は 193 nm 付近に基底状態から励起状態への遷移を持っているため、たまたま共鳴多光子吸収イオン化が起

Table 1. Chemical composition of NIST SRM 463.

Element	Concentration (atom ppm)
<sup>90</sup> Zr	630
<sup>93</sup> Nb	1200
<sup>98</sup> Mo	160
<sup>120</sup> Sn	20
<sup>181</sup> Ta	460
<sup>184</sup> W	98
<sup>206</sup> Pb	86

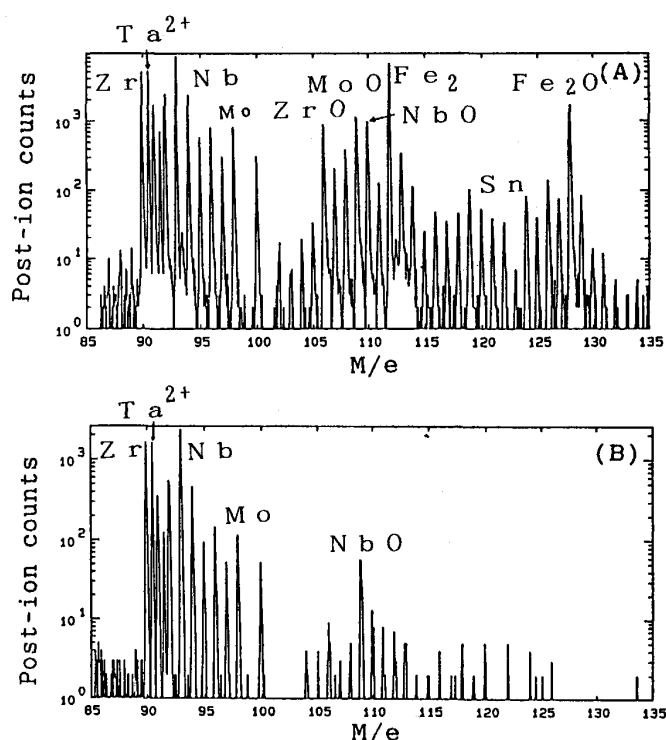


Fig. 2. Comparison between 193 nm (A) and 248 nm (B) photon energy ( $100 \text{ mJ/pulse}$ ) for post-ionization mass spectra of NIST SRM 463 over a mass range 85 to 135.

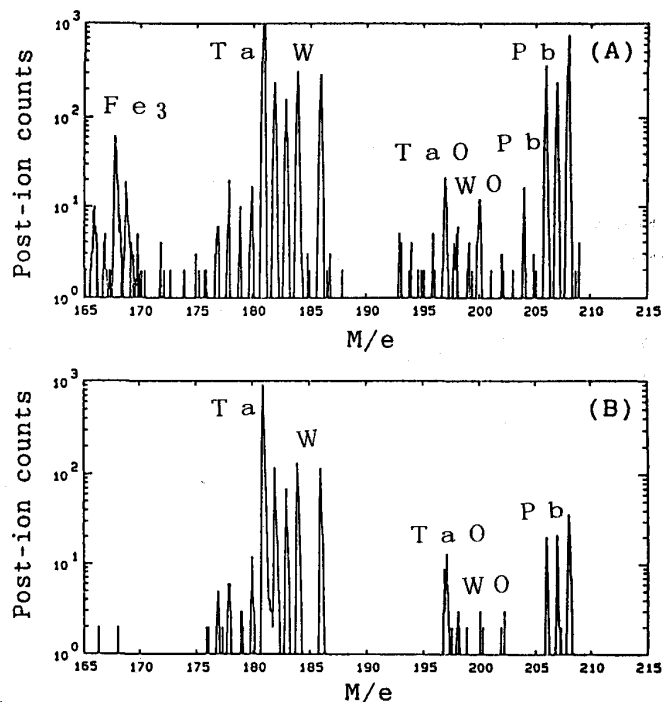


Fig. 3. Comparison between 193 nm (A) and 248 nm (B) photon energy ( $100 \text{ mJ/pulse}$ ) for post-ionization mass spectra of NIST SRM 463 over a mass range 165 to 215.

Table 2. RSFs of the constituent elements of SRM 463 by KrF, ArF and conventional SIMS<sup>13)</sup>.

Element	RSF <sub>KrF</sub>	RSF <sub>ArF</sub>	RSF <sub>SIMS</sub>
<sup>90</sup> Zr	0.68	1.2	1.0
<sup>93</sup> Nb	1.0	1.0	1.0
<sup>98</sup> Mo	2.7	0.77	2.2
<sup>181</sup> Ta	0.85	0.50	0.2
<sup>184</sup> W	1.0	0.48	0.34
<sup>206</sup> Pb	1.8	6.8	0.022

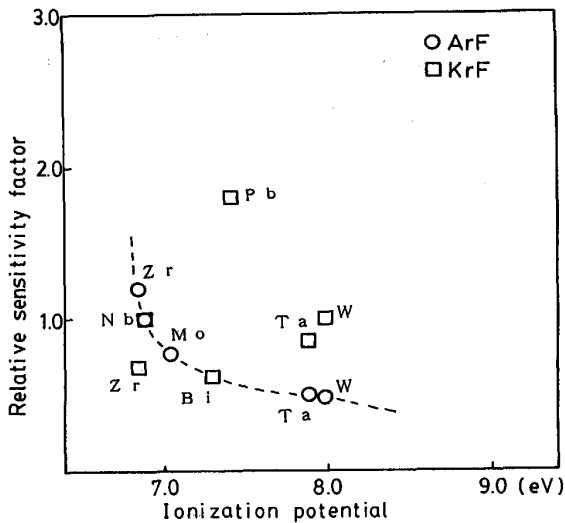


Fig. 4. Correlation between RSFs and ionization potentials of the impurity elements in NIST SRM 463.

こったためと考えられる。以上の結果から、計算して求めた元素間の相対感度係数を Table 2 に示す。この値はそれぞれについて得られた <sup>93</sup>Nb の値で規格化されている。STORMS らが求めた SIMS の RSF も比較のために併記した<sup>13)</sup>。

KrF, ArF についても若干の元素間の感度差は残っているが、5 倍以内にすべての元素の感度係数が分布しており、Table 中の SIMS のデータと比較すると大きく向上していることは明らかである。ただし、Ta<sup>2+</sup> など非常に高く検出されるものもあり、2, 3 価のイオン生成についても今後検討していくことがより定量性を向上していく上で重要となろう。また、ArF についてはレーザー光エネルギー (6.4 eV) が不純物元素の第一イオン化ポテンシャルに近接しているためか各元素の第一イオン化ポテンシャルと各単原子イオンの相対感度係数に相関が見られる (Fig. 4)。これは、イオンスパッタリングによって粒子が励起されている効果や Rydberg 準位、自動イオン化準位等のイオン化準位近傍の状態を経由する効果が複合的に作用し、レーザー光エネルギーにイオン化ポテンシャルに近い元素がイオン化される確率が高められているためと考えられる。これに対して、

KrF の場合はレーザー光エネルギーと元素のイオン化ポテンシャルに隔たりがあるため、その相関は見られない。

#### 4.2 シリコンウェハ表面の定量汚染金属元素の検出

シリコンウェハ表面にスピコートを用いて定量的に金属元素 (Cr, Co, Ni) を塗布した試料を用いて<sup>14)</sup>、ポストイオン化信号を検出した。表面汚染量は約  $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> とした。検出信号量と表面汚染濃度の相関を Fig. 4 に示す。図からわかるように  $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup> レベルまで定量的に金属汚染元素が検出できることがわかる。また、Cr, Co, Ni についてほぼ同じ感度係数を持つことから定量的な評価も非常に簡易化できる。次に、この実験結果を用いて、ポストイオン化効率を算出した結果を示す。

#### 4.3 ポストイオン化効率の算出

ポストイオン化 SIMS のポストイオン化効率を決定するために、4.2 の測定結果を用いた。有効検出効率の算出は次の式を用いた。

$$Y = E \cdot V_f \cdot \theta \cdot T_{laser} / T_{ion} \cdot \eta \dots \dots \dots (1)$$

ここで、Y は有効検出効率、E はポストイオン化効率、V<sub>f</sub> はレーザーが照射された時点でもつスパッタ中性粒子の空間的体積とポストイオン化される領域 (100 μm × 100 μm のレーザービーム) との体積分率、θ はスパッタリングの角度分布比、T<sub>laser</sub> はレーザーパルス幅、T<sub>ion</sub> はイオンビームパルス幅、η は TOF 検出器の透過率である。

また、

$$Y = I_{element} / N_{element} = I_{element} / (C_{element} \cdot S) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、I<sub>element</sub> は検出した特定元素のイオン数、N<sub>element</sub> はスパッタされた特定元素の原子数、C<sub>element</sub> は特定元素の表面濃度 (atoms/cm<sup>2</sup>) で、S はスパッタ面積 (cm<sup>2</sup>) である (表面汚染元素が 100% スパッタされると考える)。ここで、今回の実験条件から V<sub>f</sub> =  $1.8 \times 10^{-3}$ 、θ はスパッタリングの角度分布が cosθ 則に従うものとする。また、T<sub>laser</sub> は約 20 ns、イオンビームパルス幅 T<sub>ion</sub> は 4 μs、η は 0.5 であるとして計算すると、式(1)は、

$$Y = E \cdot 6.7 \times 10^{-6} \dots \dots \dots (3)$$

となる。

式(2)において、Cr の  $3 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup> について検討する。I<sub>Cr</sub> =  $1.7 \times 10^3$  atoms、C<sub>Cr</sub> =  $3 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>、分析面積は 250 μm<sup>2</sup> である。これを代入すると、

$$Y = 1.1 \times 10^{-6} \dots \dots \dots (4)$$

(3), (4)より、

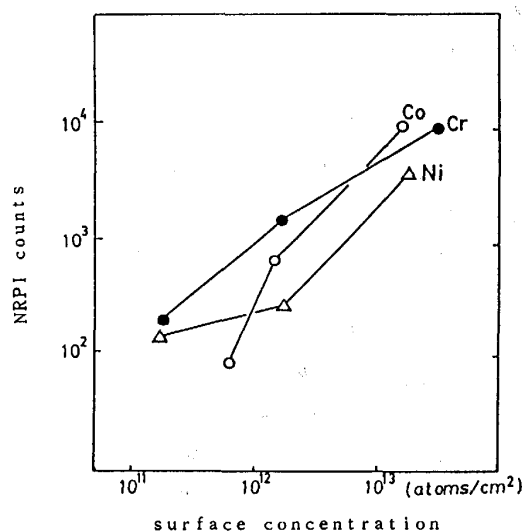


Fig. 5. Correlation between NRPI signals and concentrations of surface contaminants on silicon wafers.

$$E = 0.16$$

この結果から、Cr 元素のポストイオン化効率率は約 16% であることがわかった。Fig. 5 の結果から、Co, Ni 等の他の元素についてもこれに近いポストイオン化効率率が得られていることが期待される。

## 5. 結 言

今回の実験結果から、次世代の SIMS として期待されレーザーを用いる非共鳴多光子吸収イオン化法について、次のような特徴を持つことがわかった。

1) 従来 SIMS と比較して、元素間の感度差が小さく、定量性が改善する。

金属元素については、ppm オーダーで、それぞれの元素の相対感度係数が 5 倍以内におさまることが確認できた。

2) 非共鳴多光子吸収イオン化法のポストイオン化効率は、Cr 元素で 16% が得られた。

今後は、より高いポストイオン化効率を得るためにイオンビームパルス、レーザービームパルス条件のそれぞれの最適化および両者の同期条件の最適化を行うことにより、有効検出効率の向上を検討していく必要がある。

## 文 献

- 1) M. L. YU, D. GRISHKOWSKY and A. C. BALANT: Phys. Rev. Lett., **48** (1982), p. 247
- 2) H. OECHSNER, W. RUDE and E. STUMPE: Surf. Sci., **85** (1979), p. 289
- 3) R. E. HONIG: Advances in Mass Spectrometry, **2** (1962) [Pergamon Press]
- 4) C. H. BECKER and K. T. GILLEN: Anal. Chem., **56** (1984), p. 1671
- 5) C. H. BECKER and K. T. GILLEN: Appl. Phys. Lett., **45** (1984), p. 1063
- 6) C. M. STAHL, D. J. THOMSON, C. R. HELMES, C. H. BECKER and A. SIMMONS: Appl. Phys. Lett., **47** (1985), p. 521
- 7) C. M. STAHL, C. R. HELMES, H. F. SCHAAKE, R. L. STRONG, A. SIMMONS, J. B. PALLIX and C. H. BECKER: J. Vac. Sci. Technol., **A 7** (1989), p. 474
- 8) C. E. YOUNG, M. J. PELLIN, W. F. CALAWAY, B. JORGENSEN, E. L. SCHWEITZER and D. M. GRUEN: Resonance Ionization Spectroscopy (Inst. Phys. Conf. Ser. 84), ed. by G. S. HURST and C. G. MORGAN (1986), p. 163
- 9) N. WINOGRAD, J. P. BAXTER and F. M. KIMOCK: Chem. Phys. Lett., **88** (1982), p. 581
- 10) J. MORELLEC, D. NORMAND and G. PETITE: Advances in Atomic and Molecular Physics, **18** (1982), p. 98
- 11) A. R. WAUGH, D. R. KINGHAM, M. J. HEARN and D. BRIGGS: Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VI, ed. by A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER and H. M. WERNER (1988), p. 231 [Wiley, Chichester]
- 12) A. J. ECCLES and J. C. VICKERMAN: J. Vac. Sci. Technol., **A 7** (1989), p. 234
- 13) H. A. STORMS, K. T. BROWN and J. D. STEIN: Anal. Chem., **49** (1977), p. 2023
- 14) M. HOURAI, T. NARIDOMI, Y. OKA, K. MURAKAMI, S. SUMITA, N. FUJINO and T. SHIRAIWA: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L2361