

## SIMSによる銅合金の定量分析

A Quantitative Analysis of  
Copper-Alloy by SIMS山内 尚彦\* 玉置 省三\*\*  
Naohiko Yamauchi Shozo Tamaki

(1994年10月31日 受理)

With an intention of developing a quantification method in SIMS, a quantitative calculation of concentrations based on the local thermodynamic equilibrium plasma model was tried to a copper alloy of known composition. A total error for most of the constituents was small when the sample was bombarded with oxygen ions. Concentration calculation at separated secondary-ion energy showed that ions of high energies should be used in the LTE-quantifications of copper alloys. When the parameters of measurements and calculations were best selected, the calculated concentrations were of the same order of magnitude compared the specified ones except for the heavy elements.

## 1. はじめに

数keVに加速したイオンビームを真空中で固体試料に照射すると、試料原子が表面および表面層から外に飛び出してくる。この現象をスパッタリングという。スパッタされて飛び出してくる粒子の大部分は中性の原子であるが、その中には分子やイオン（2次イオン）が含まれる。2次イオン質量分析法（SIMS）は、2次イオンを質量分析して固体試料の元素分析を行う方法である。

SIMSは、①水素を含む全ての元素の検出ができる、

②極表面層の分析ができる（3原子層程度）、などの特徴を生かして、金属や半導体の表面分析法として広く用いられている。

しかし、2次イオンの生成される過程が未だ解明されていないため、標準試料を用いない定量分析法はまだ確立されていない。SIMSによる定量分析が困難な理由は、

①元素によりイオン化率が数桁異なる、

②試料の主成分により不純物のイオン化率が変わる（マトリックス効果と呼ばれる）、

ことによる。

筆者らはSIMSの定量分析法として局所熱平衡プラズマ

法（local thermo-dynamic equilibrium plasma 以下LTE法と略す）に種々の改良を加えることにより低合金銅などに適用し良い結果が得られることを報告した<sup>1)</sup>。LTE法による計算結果は2次イオン電流すなわち、スパッタ粒子のイオン化率によって決定され、測定される2次イオン電流は2次イオンエネルギー依存性を有する。本研究では、SIMSの定量分析法としてLTE法を銅合金に適用し測定条件が定量精度に及ぼす影響について、特に2次イオンのエネルギー分布に着目し、検討を行った。

## 2. 定量計算と実験方法

## (1) LTE法

1次イオンを照射した固体表面近傍で局所熱平衡プラズマができていると仮定すると、中性原子とイオンの間に



で示される平衡状態が成り立つ。この状態は、プラズマ温度  $t$  と電子密度  $N_e$  の2つのプラズマパラメータにより決まる。  $T$  と  $N_e$  が与えられる場合、プラズマ中の元素  $j$  のイオン化率は次のSaha-Eggertの式で求められる<sup>2)</sup>。

$$\frac{N_j^+}{N_j^0} = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{N_e} \frac{Z_j^+(T)}{Z_j^0(T)} \times \exp\left(-\frac{E_j - \Delta E}{kT}\right) \quad (2)$$

\* 評価技術部 分析技術研究室

\*\* 企画調整部 研究調整課

ここで $N_j$ は粒子密度、 $Z_j$ は電子分配関数、 $E_j$ はイオン化エネルギー、 $m_e$ は電子質量、 $h$ はプランク定数、 $k$ はボルツマン定数、添字の0と+は中性原子と正イオンを示す。分配関数 $Z_j$ はプラズマ温度 $T$ の関数であり、多項式によって与えられる<sup>34)</sup>。 $\Delta E$ はクーロン力による $E_j$ の補正項である<sup>5)</sup>。

測定した各元素の、2次イオン電流 $I_j^+$ と元素の質量数 $m_j$ から各元素濃度 $C_j$  (at%) は、

$$C_j = \frac{\sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0 / N_j^+)}{\sum_j \sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0 / N_j^+)} \quad (3)$$

で求められる。従って、 $T$ と $Ne$ が決まれば、(2)、(3)式より試料に含まれる各元素の濃度を計算することができる。

通常、LTE法では2つの濃度既知の内部標準元素を用い、 $T$ と $Ne$ を計算し、この値より他の元素の濃度を計算している。

本研究では、LTE法による定量分析の結果が測定条件によりどのように変化するかを検討するために、以下の手順に従い誤差因子により評価した。

まずプラズマ温度 $T$ と電子密度 $Ne$ を任意の値に設定した。上の方法により試料中の各元素の濃度を求めた。次に、計算した元素濃度と各元素の化学分析濃度を比較して、相対誤差の2乗和 $R^2$ を

$$R^2 = \sum_j \left( \frac{\text{計算濃度} - \text{化学分析濃度}}{\text{化学分析濃度}} \right)^2 \quad (4)$$

により計算した。さらに、 $T$ と $Ne$ を変えて繰り返し計算を行い、 $R^2$ を最小値(以下 $R^2_{\min}$ と呼ぶ)にするような $T$ と $Ne$ を求めた。この $T$ と $Ne$ はその分析条件でのプラズマパラメータの最適値となる。

分析条件が及ぼす定量精度の影響は、誤差因子 $R^2$ の最小値( $R^2_{\min}$ )を使って評価する。

## (2) 実験

### (A) 標準試料と前処理

濃度既知の銅合金標準試料として、Research Institute CKD PRAHA (チェコ)製のCKD319を使用した。CKD319の化学成分値を表1に示す。(CKD319にはこの他にも硫黄などの元素が含まれている。しかし、例えば $^{32}S^+$ のピークは $^{16}O_2^+$ のピークが重なる。このような妨害イオンなどの理由によりいくつかの元素は検討対象から除外した)。

試料の前処理は、ダイヤモンドペーストならびにナイロンバフを用いて鏡面研磨した後、アセトン中での超音波洗浄し、ただちにSIMS測定を行った。

### (B) SIMSの測定条件

SIMS測定は、日立製作所のSIMS装置IMA-2SSを用いた。スパッタの標準条件として、 $Ar^+$ (あるいは $O_2^+$ 、 $N_2^+$ )イオンビームを加速エネルギー6keV、電流密度 $J_p =$

表1 試料CKD 319の化学分析値  
Chemical composition of CKD319 alloy

元素	化学分析濃度 (at%)
Cu	91.8
Al	0.153
Si	0.0246
Mn	0.0188
Fe	0.494
Ni	0.470
Zn	2.43
Sn	3.84
Pb	0.799

$1 \times 10^{-5} A/cm^2$ で試料に照射した。試料室に酸素を導入しない場合の装置自身の真空度は約 $1 \times 10^{-5} Pa$ である。測定にあたっては

①試料室に導入する酸素分圧 ( $6 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-3} Pa$ )

②2次イオンのエネルギー

の2つの測定条件を変えながら、成分元素の2次イオン電流を測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 試料室の酸素分圧の効果

simsの測定において試料室に酸素を導入すると、放出される2次イオンの量が著しく増大する<sup>6)</sup>。そこで、試料室の酸素圧が定量計算の精度におよぼす影響を調べるため、試料室の酸素圧を変えて2次イオン電流を測定し、 $R^2_{\min}$ を求めた。照射した $Ar^+$ の電流密度 $J_p$ は $3.8 \times 10^{-6}$ 、 $1.8 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.7 \times 10^{-4} (A/cm^2)$ である。酸素分圧に対する $R^2_{\min}$ の酸素分圧に対する変化を図1に示す。

同一の1次イオン電流密度においては試料室酸素分圧が高いほど誤差因子 $R^2_{\min}$ が小さく、また、同一の(一定

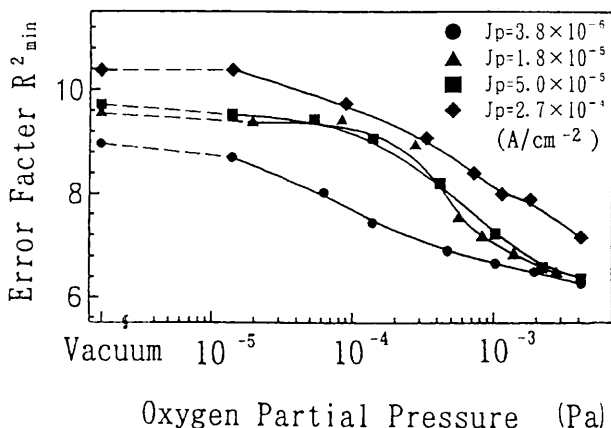


図1 試料室の酸素分圧による誤差因子 $R^2$ への影響  
 $Ar^+$ , 6 keV

Oxygen partial pressure dependence of the error factor  $R^2$

の) 酸素圧では1次イオン電流密度が小さいほど $R^2_{min}$ が小さくなることわかる。この理由は、表面に吸着した酸素は1次イオンの衝撃により脱離するので、1次イオン電流密度が小さいほど表面層中の酸素量は多くなる。酸素により分析の精度が向上したのは、2次イオン放出に与える酸素の効果<sup>6)</sup>(2次イオン量が増大する、2次イオン放出が安定化する)によると考えられる。

(2) 1次イオン種の効果

1次イオン種を $N_2^+$ 、 $O_2^+$ とした場合における酸素分圧が及ぼす誤差因子 $R^2_{min}$ への影響を図2に示す。

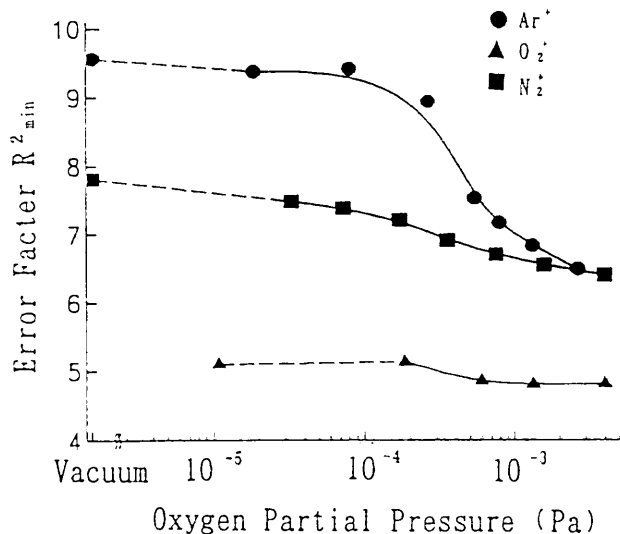


図2 1次イオン種による酸素分圧と誤差因子 $R^2$ の関係  
 $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)  
 The change of  $R^2$  by primary ion species

分析の精度は、 $O_2^+ > N_2^+ > Ar^+$ の順で向上することがわかった。また、 $O_2^+$ を一次イオンとする場合には酸素分圧の影響は小さなものになった。これは、照射した $O_2^+$ が十分な量だけ試料に取り込まれて酸化物を形成し、それ以上酸化が進まないため、雰囲気酸素の影響を受けなくなったものと考えられる。

(3) 2次イオンのエネルギーの効果

試料を飛び出す2次イオンはエネルギー分布を持っており、分析においては2次イオンエネルギーの選択が分析の精度に影響する。

電磁場型SIMS装置では分析系のセクタ電場とセクタ磁場の間に $\beta$ スリットがある。これは長方形(6.5mm×1.13mm)の穴をあけた金属板をイオン軌道に垂直に動かすものであり、 $\beta$ スリット位置を移動することにより、セクタ電場からセクタ磁場にかけての2次イオンが飛行する軌道の2次イオンを選択すること、すなわち2次イオンの運動エネルギーを選ぶことができる。図3に、CKD319試料より放出される銅イオン( $Cu^+$ )の $\beta$ スリット位置依存性を示す。横軸が $\beta$ スリットの位置( $\beta$ 値と呼ぶ)、縦軸は検出したイオン電流値(任意単位)である。したがっ

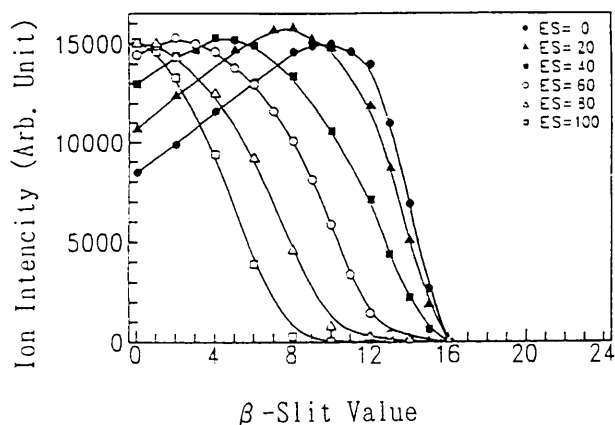


図3  $\beta$ スリット値と $Cu^+$ 2次イオン強度の関係  
 $Ar^+$ , 6 keV,  $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)  
 Relation of  $\beta$ -slit value and secondary-ion intensity

て、 $\beta$ 値を変化させて得られた図3の各曲線は2次イオン $Cu^+$ のエネルギー分布とみなすことができる。 $\beta$ 値が大きいくほど、検出している2次イオンのエネルギーは小さくなる。

また、2次イオンは試料と2次イオン引出し電極の間に印加された加速電圧により引き出されている。この加速電圧は2.90から3.00kVまで変化させることができる。実験に用いた装置ではこれはES(エネルギーセクター)と呼ばれる調整器を0~100の間で変化させることに対応している(以下ES値と呼ぶ)。したがって $\beta$ スリットが一定でESを変えることにより2次イオンのエネルギーの分布を知ることもできる。ESが小さいほど、高いエネルギーのイオンに対応する。

$\beta$ 値とES値を変えることにより種々のエネルギーの2次イオンを測定することができる。図3で示したようにES値を大きくすると、イオンのエネルギーの分布は低い方へと平行移動する。 $\beta$ 値が0、ES値も0の場合、エネルギーが最も高い2次イオンのみを検出したことに対応する。2次イオンのエネルギーごとの $\beta$ スリット値とES

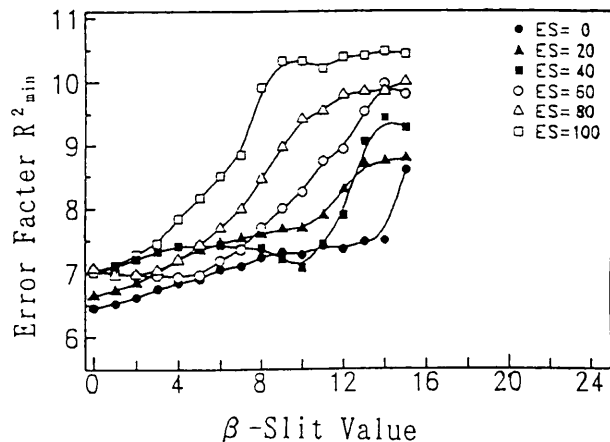


図4  $\beta$ スリット値、ES値と誤差因子 $R^2$ の関係  
 $Ar^+$ , 6 keV,  $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)  
 Relation of  $R^2$  and  $\beta$ -slit value, ES value

表2 SIMSによるCKD 319標準試料の計算濃度と相対誤差  
Composition of CKD319 alloy, calculated concentrations and error factor

元素	化学分析濃度 (at%)	計算結果 (at%)	相対誤差 (at%)
Al	0.153	0.155	0.843
Si	0.0246	0.0252	2.43
Mn	0.0188	0.0266	41.0
Fe	0.494	0.646	30.8
Ni	0.470	0.0841	-82.1
Zn	2.43	7.08	191.6
Sn	3.84	0.189	-95.1
Pb	0.799	0.0192	-97.6

$$R^2=6.47$$

スパッタ条件:  $Ar^+$ , 6keV,  $1 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>

P (O<sub>2</sub>) =  $3.2 \times 10^{-3}$  Pa

測定条件:  $\beta = 0$ , ES = 0

計算条件: T = 3502 (K), Ne =  $2.75E+10$  (cm<sup>-3</sup>)

値を変化させた場合における誤差因子 $R^2_{min}$ への影響を図4に示す。 $\beta$ 値が0, ES値が0の条件である高エネルギーのイオンを測定した場合の誤差値が小さくなった。このときの各元素の濃度計算結果および相対誤差を表2に示す。全ての元素が192%以下の相対誤差で計算でき、分析の精度を向上させることができた。計算された分析濃度は、重い元素を除いて、化学分析濃度と同じオーダーである。

1次イオンの照射を受けた試料から種々のエネルギーの2次イオンが飛び出しているがもっとも優れた定量結果を得られるのは高エネルギーのイオンを用いる場合であり、LTE法が仮定するプラズマ状態が成り立つのは高エネルギーのイオンであることがわかった。

#### (4) 2次イオンの全量を使った定量計算

定量計算では、2次イオン電流値を(3)式に代入して計算を行った。しかし、Saha-Eggertの式は放出された2次イオンの全量について成り立つものである。一方、2次イオン電流は特定のエネルギーのイオンのみを測定しており、エネルギー分布の測定によりイオンの全量値を使うことにより、分析精度の改善が期待できる。

3-3で述べたように $\beta$ 値, ES値ともにイオンのエネルギーに対応しているので、2次イオンの全量を定量計算に用いるには、どちらか一方についての全量をとれば良いことになる。データを以下の手順に従って計算した。各 $\beta$ スリット位置において、ES = 0, 20, 40, 60, 80, 100での各元素の2次イオン電流値の総和を求め、その値を使って定量計算を行った。その結果を図5に示す。 $\beta$ スリットが小さいほど(2次イオンエネルギーが高いほど)、分析の精度は高くなる傾向を示した。高エネルギー

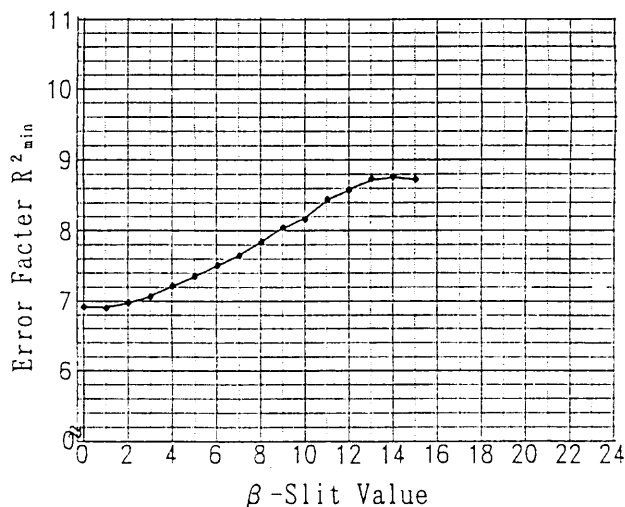


図5 イオン全量 (ESの総和値) を用いた場合の $\beta$ スリット値と誤差因子 $R^2$ の関係

$Ar^+$ , 6 keV,  $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)

Relation of  $R^2$  by total-ion calculation and  $\beta$ -slit value

イオンに基づいて計算で求めた値をうわまわらず、全量を使う定量計算の効果は小さかった。

#### 4. まとめ

SIMSの定量分析法であるLTE法を銅合金に適用し、分析条件が及ぼす誤差因子への影響を検討した。その結果、表面の酸素量が多いほど分析精度は向上した。また、高エネルギーの2次イオンを測定するほど分析精度は高くなり、LTEプラズマの仮定は高エネルギーのイオンで成立すると推定された。得られた各元素の相対誤差値は192%以下であった。異なるエネルギーの2次イオン電流の全量を使って分析精度を高めることも検討したが、高エネルギーイオンのみによる分析精度に及ばなかった。

#### 参考文献

- 1) 山内尚彦, 玉置省三, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 7, 1 (1994)
- 2) Andersen, C.A. and Hinthorne, J.R. Anal. Chem. 45, 1421 (1973)
- 3) de Galan, L., Smith, R. and Winefordner, J.D. Spectrochim. Acta. 23B, 521 (1968)
- 4) Tamaki, S. and Kuroda, T. Mikrochim. Acta. 1986, 105 (1986)
- 5) Benninghoven, A. and Werner, H.W. Secondary Ion Mass Spectrometry. New York, John Wiley & Sons, 1987, p331.
- 6) 草尾健司, 吉岡芳明, 小西文弥, 質量分析, 28, 21 (1980)