

SIMSのいろは—SIMSの基礎と TOF-SIMSによる無機材料の測定事例—

源 馬 智 香*

1. はじめに

表面・界面はバルクとは異なる性質を持つ。これは表面自由エネルギーが小さくなるように原子の再配列が生じ、結果としてバルクとは異なる原子配列となるためである。また、新たに出来た表面は化学的に活性であり、気体の吸着や表面反応が進行するため表面酸化、腐食、変色等の材料劣化につながる反応が生じる。言い換えれば、表面の特性を制御することにより、材料の耐久性、機能性等を向上させることができる。そのため材料開発を行う上で、表面の状態を把握することは極めて重要である。

固体表面を調べる方法は様々あるが、どの分析手法を用いるかは調べたい現象が表面からどの程度の厚さまで関与しているかによって判断する。表面から数原子層の化学情報を得るのによく使用されるのは二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)である。これら3つの表面分析手法と材料分野でよく使用される電子プローブマイクロアナライザー(Electron Probe Micro Analyzer; EPMA)、エネルギー分散型X線分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)の特徴を表1にまとめた。

いずれの分析手法も励起源であるイオンビーム、X線、電子線を真空中で固体表面に照射し、放出される信号(イオン、電子、特性X線)を検出する。SIMS, Auger, XPSでは放出される信号の脱出深さは表面から数nmであり、これらの信号を計測することにより表面近傍の情報を得る。一方、EPMA, EDXの情報深さは数 μm で、バルク領域からの情報となる。

3つの表面分析手法を比較すると、SIMSは最も高感度、

表1 主な表面分析の比較.

	SIMS	XPS	Auger	EPMA・EDS
励起源	イオンビーム	X線	電子線	電子線
検出信号	イオン	光電子	Auger電子	特性X線
情報深さ	<1 nm	数 nm	数 nm	数 μm
情報	主要成分・微量成分の組成	結合状態	主要成分の組成	主要成分の組成
検出下限	1~10 ppm	0.01~1%	0.01~1%	0.1~1%
空間分解能	0.1~10 μm^*	~10 μm	<10 nm	~1 μm
絶縁物の測定	容易	比較的容易	困難	原則コーティングが必要
定量性	困難(標準試料があれば可)	可	可	可

且つ最表面に近い情報が得られる。また、Auger, XPSと同様に材料をスパッタしながら測定する深さ方向分析によって表面から固体内部の元素分布の取得が可能である。注意が必要なのは、SIMSは定量性がない点である。これは主要構成元素が変わることにより二次イオン化効率が大きく変わるためである(マトリックス効果)。SIMSで定量を行うには標準試料が必要になる。SIMSは検出感度がppmからppbと非常に高く、また水素からウランまでの全元素の分析が可能であることから、材料中に含まれる極微量添加元素や表面偏析、微量汚染物質等の評価に有効な分析手法といえる。本稿では最初にSIMSの原理、分類などについて述べた後、飛行時間型二次イオン質量分析計(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)について説明し、無機材料分野における分析事例を紹介する。

2. SIMSの原理と分類

SIMSは超高真空中で数keV~数十keVのエネルギーを持ったイオンビーム(一次イオンビーム)を固体表面に照射

* IONTOF ジャパン株式会社; アプリケーションサイエンティスト(〒226-0006 横浜市緑区白山 1-18-2 ジャーマンインダストリーパーク)
Basics of SIMS and TOF-SIMS Application in Inorganic Materials; Chika Gemma>(*IONTOF Japan K.K., Kanagawa)
Keywords: SIMS(secondary ion mass spectrometry), dynamic SIMS, static SIMS, TOF-SIMS, surface analysis, depth profile
2022年7月1日受理[doi:10.2320/materia.61.774]

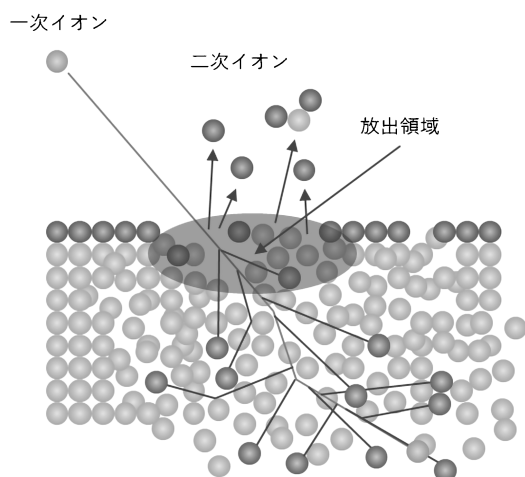


図1 一次イオンと固体との相互作用。

し、表面から放出されるイオン(二次イオン)を質量分離して検出する。図1に一次イオンと固体の相互作用を模式的に示す。試料に打ち込まれた一次イオンは、持っていた運動エネルギーを周辺原子に与えながら固体内原子と衝突を繰り返し、最終的に固体内部で停止する。一次イオンと衝突した固体原子は更に近接原子と衝突を繰り返し(衝突カスケード)、最終的に固体原子の一部が試料表面から二次粒子として放出される。二次粒子の大半は中性粒子、電子だが一部(通常は1%以下)が正または負の電荷をもったイオンが放出される⁽¹⁾。一次イオンの種類、エネルギー、入射角、材料によって異なるが、一般的な二次イオンの放出領域は5-10 nm ϕ ⁽²⁾、放出深さは1 nm 以下である⁽³⁾⁽⁴⁾。

表面から放出された二次イオンは質量分析計で質量分離され検出される。一般的に使用されている質量分析計には扇型の電場と磁場を組み合わせたセクター型、四重極型質量分析計を使用したQ-pole型、飛行時間型質量分析計を使用したTOF型がある。これらの装置は一次イオン照射量の違いによりDynamic SIMSとStatic SIMSに分類される。表2にこれらの特徴をまとめた。セクター型SIMSとQ-pole SIMSはDynamic SIMSに分類され $\sim 10^{13}$ ions/cm 2 以上の連続ビームを使用し、表面を掘り進めながら分析する深さ方向分析を得意とする。一方、Static SIMSに分類されるTOF-SIMSは $\sim 10^{13}$ ions/cm 2 以下のパルスイオンビームを使用する。DynamicとStaticとの閾値であるイオン照射量 $\sim 10^{13}$ ions/cm 2 はスタティックリミットと呼ばれている。固体表面の原子密度は 10^{15} atoms/cm 2 程度であり、スタティックリミット内で分析を行った場合、最表層の原子や分子

表2 Dynamic SIMSとStatic SIMSの特徴。

	Dynamic SIMS	Static SIMS
質量分析計	セクター型、四重極型	飛行時間型
一次イオン照射量	$> 10^{13}$ ions/cm 2 (連続ビーム)	$< 10^{13}$ ions/cm 2 (パルスビーム)
一次イオン種	O $_2^+$, Cs $^+$	Ga $^+$, Au $_n^+$, Bi $_n^+$ など
分析の特徴	微量元素の高感度分析	表面分析(スパッタービームを使用することで深さ方向分析も可能)

がイオン衝撃を受けるのは1%未満に過ぎない。すなわち表面のどの場所も2回以上一次イオンが当たる確率は極めて低いことから、ほぼ非破壊で最表面の情報を入手することができる。また有機化合物の化学構造をある程度保ったままイオン化できるため無機材料だけでなく、有機材料の分析にも適している。最表面の分析を得意とするTOF-SIMSは、一次イオンとは別に材料を掘るためのスパッタービームを併用することでDynamic SIMSのように深さ方向分析を行うことも可能である。ただし、検出感度と深さ方向分析の測定速さではDynamic SIMSに軍配が上がる⁽⁵⁾。一方、TOF-SIMSは全二次イオンの同時検出が可能で、これら全てが生データとして保存されており、モニターしていなかった質量ピークを測定後に評価することや、任意の平面領域、任意の深さからスペクトルを抽出することも可能である。そのため、研究開発分野はもちろんのこと、予期せぬ物質による故障等の原因解明の手段としても利用される⁽⁶⁾。

3. TOF-SIMS 装置

図2に(a)TOF-SIMS装置の一例、および(b)飛行時間型質量分析計の原理図を示す。メーカー、型式によって装置構造が異なるため、ここではIONTOF社の“TOF-SIMS5”を事例に説明する。測定は超高真空中で行われる。一次イオンビーム、スパッタービームは試料に対して斜め45度の入射角で照射される。

(1) 一次イオン源

TOF-SIMSではビームを微細に絞ることができる液体金属イオン源(Liquid Metal Ion Gun: LMIG)が一次イオンとして主に用いられる。表2に記載したように金属種としてはGa $^+$, Au $_n^+$, Bi $_n^+$ があげられる。これら3種による無機物の二次イオン強度は大きく変わらないが、有機物を感度良く検出できるのはBi $_n^+$ > Au $_n^+$ > Ga $^+$ の順である⁽⁷⁾。そのため現在市販されている装置では無機、有機共に感度良く測定できるBi $_n^+$ が搭載されている。

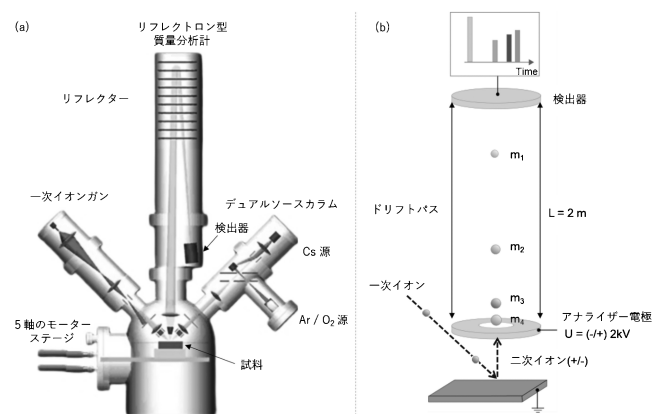


図2 (a) TOF-SIMS装置の一例 (b) 飛行時間型質量分析計の原理。

(2) 飛行時間型アナライザー

図2(b)に示すように試料は0V、アナライザー電極に2kV(加速電圧)が印可されている。一次イオン照射により表面から放出された二次イオンはこの電位差により加速され、アナライザー内に取り込まれ、ドリフトパス内を飛行する。図2(a)に示すリフレクトロン型アナライザーの場合は、取り込まれた二次イオンはリフレクター部で方向が反転し、検出器に向かって飛行する。質量分析計の外観長さは1mであるが、二次イオンの飛行距離は往復の2mとなる。二次イオン(質量 m 、価数 z)が飛行距離 L を飛行した場合、飛行時間 t は次の式で表される。

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2zU}} \quad (1)$$

すなわち軽い二次イオンほど速く、重いものほど遅く検出器に到達する。この飛行時間の差を用いて質量分離が行われる。式(1)で表されるように、計測された飛行時間から質量電荷比が求められ、質量電荷比に対する二次イオン強度をプロットすることによりマスペクトルが得られる。

(3) 極性

表面からは正・負(Positive, Negative)の二次イオンが放出される。正・負イオンを同時に検出することはできない。アナライザーに印可する電圧の極性によって正・負どちらのイオンを検出するかが決まる。正イオンを検出する場合は-2kV、負イオンを検出する場合は+2kVとなる。正・負イオンどちらをモニターするかは元素によって異なる。図3に各元素が正・負どちらにイオン化しやすいかを示した周期表を示す。ただしこの図はあくまでも指標であり、元素によっては正・負イオンどちらでも検出できる場合もある。金属酸化物に関するピークは負イオンで検出される。

(4) スパッタソースの選択

前述したようにTOF-SIMSでもDynamic SIMSのような深さ方向分析を行うことができる。TOF-SIMSで深さ方向分析を行う場合は、試料表面をスパッタビームでスパッタ

しながら一次イオンビームで分析を行う。試料が無機材料の場合、使用されるスパッタ源はDynamic SIMSと同様 O_2^+ 、 Cs^+ が多い。スパッタ源の選択は測定する極性によって判断する。正イオンの深さ方向分析の場合は O_2^+ 、負イオンの場合は Cs^+ を使用するのが一般的である。 O_2^+ 、 Cs^+ を正・負極性でそれぞれ利用するのは二次イオン強度が増加するためである。

O_2^+ の場合、打ち込まれた酸素により金属と酸素が結合する。二次イオン放出の過程でこれらの結合が切れると、酸素は電子親和力が高いため、電子を捕獲し負に帯電する。電子を奪われた金属は正に帯電するため、正イオンを感度良く測定することができる⁽⁸⁾。一方、 Cs^+ の場合は試料表面へセシウムが注入されることにより仕事関数が減少する。より多くの二次電子が表面電位差の障壁を越えて励起され、負イオン生成量が増加する⁽⁸⁾。

O_2^+ 、 Cs^+ 以外にも Ar^+ 、 Xe^+ などをスパッタソースとして利用する場合がある。特に試料の酸化を避けたい場合は Ar^+ を用いる。ただし、表面の自然酸化膜を通過すると酸素による増強効果がなくなるため、全二次イオン強度が一度に下がる。そのため、 Ar^+ は微量元素の検出には不向きである。

上記スパッタソース以外に、ガスクラスターイオンビーム(Gas Cluster Ion Beam: GCIB)について簡単に紹介したい。GCIBは有機材料の深さ方向分析に利用されるスパッタビームである。従来のスパッタビームである O_2^+ 、 Cs^+ はスパッタの過程で分子構造を破壊するため、有機物に関する有益な情報が得られない。一方、山田ら⁽⁹⁾が開発した画期的な技術であるGCIBは低損傷のスパッタが可能であることから、スパッタイオン銃として開発され、有機材料の深さ方向分析が実現化した。ここでGCIBについて触れたのは、GCIBは有機材料の深さ方向分析だけでなく、表面クリーニングにも利用できるためである⁽¹⁰⁾。通常、試料表面は大気や収納ケース等からの汚れに覆われている。 O_2^+ 、 Cs^+ でも汚れを除去することはできるが、除去した場合はすでに表面の情報を失っている。GCIBは有機材料のスパッタは効率よく行われるが、金属材料の場合はスパッタ効率が低いため、 O_2^+ 、 Cs^+ よりも低損傷で表面に近いデータを取得することができる。

(5) TOF-SIMSのデータの表示方法と測定モード

TOF-SIMS分析では、イオン照射量をスタティックリミット内に抑えるためパルス化されたビームが使用される。測定時には測定領域内を指定した画素数で分割し、各画素にパルス化された一次イオンビームが打ち込まれる。検出された各二次イオン強度は平面 x, y 、更に積算を重ねれば深さ z 毎に生データ内に格納される。TOF-SIMSのデータの表示方法は図4に模式的に示したようにスペクトル、イメージ、深さ方向分布(測定時間、スパッタ時間に対する強度の変化)、3Dイメージに分類される。材料表面から内部にかけての深さ方向分布、3Dイメージ表記をする場合は、スパッタビームを併用しながらの測定となる。

H																			He
Li	Be																		
Na	Mg																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U														

図3 極性選択の指標。

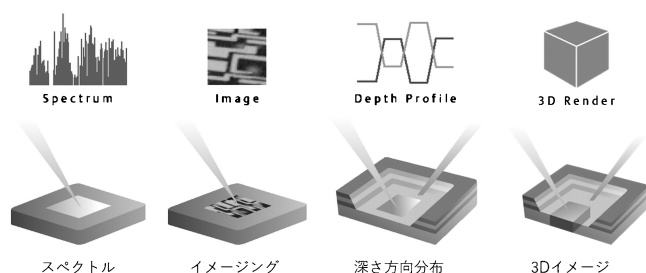


図4 TOF-SIMS のデータ表示の種類.

測定モードの種類としては大きく分類して①Spectrometry (bunching) モード, ②Fast Imaging (long pulse) モード, ③Delayed Extraction モードがある. モード名はメーカー, 時代によって異なるため別名を括弧内に記した. ①, ②は一次イオン側の設定で③はアナライザー側の設定である. 複数のモードが存在するのは, 面分解能, 質量分解能, 検出感度の全てを同時に得ることができず, これらのうち1つを犠牲にして測定するためである. そのため, 分析目的に応じた最適なモードを選択する必要がある. 各モードの動作原理および利点・欠点を下記に述べる.

①**Spectrometry**: 一次イオンのパルスの幅は数十 nsec に設定される. 一次イオンカラム内にはバンチャー (Buncher) と呼ばれる機構があり, この領域内を通過するとパルスが圧縮され, 試料表面に到達するときには数百 psec 以下になる. 非常に短いパルスを使用しているため, 質量分解能が高いスペクトルが得られる. しかしパルスを圧縮しているため, パルス内にエネルギー分布が発生する. エネルギー分布を持ったパルスに対し, 一次イオン光学系内のレンズでビームを収束させようとしても収差が生じるため空間分解能は低下する.

②**Fast Imaging** モード: 100 nsec 程度の長さをもった一次イオンパルスが一般的には使用される. このモードの場合, Buncher 機構は OFF になっており, パルスは圧縮されない. したがってパルス内のエネルギーは一定である

ため収差は生じず, 空間分解能の高いイメージが得られる. しかし 100 nsec の長いパルスを使用しているため, 得られる二次イオンはノミナルマス (整数質量) となる.

③**Delayed Extraction** モード: Analyzer の引き出し電極に電圧を印可するタイミングを遅らせることによって二次イオンパルスが圧縮される. このモードの場合, 質量分解能は一次イオンのパルス幅には依存しない. そのため Fast Imaging モードと組み合わせることによって質量分解能, 空間分解能ともに高いデータが得られる. 引き出し電極に電圧を印可するタイミングを遅くしているため質量範囲 m/z 0~12 内の二次イオンの強度は極めて低くなるか, あるいは検出されない. 低質量範囲 m/z 12~40 では, 二次イオンは検出されるが, 二次イオン強度が低下する. Delayed Extraction モードの利点は高質量分解能, 高空間分解能だけではなく, Spectrometry モードよりも凹凸試料に強いことが利点として挙げられる⁽¹¹⁾.

図5に各モードで取得したパターン付きウェハのイメージおよびスペクトルを示す. イメージは Al^+ と Si^+ の分布を重ね合わせて表示している. Al^+ と Si^+ の分布は図5(a)に模式的に示した. 測定視野角は数十 μm^2 である. 図5(b), (e) より, Spectrometry モードのイメージはぼやけているが, 質量スペクトルを見ると同一質量数を持つ Si^+ (m/z 27.9764) と AlH^+ (m/z 27.9888) の質量分離ができています. 一方 Fast Imaging モードのイメージは明瞭だが, 得られるスペクトルはノミナルマスであり, Si^+ と AlH^+ の質量分離はできていない (図5(c), (f)). そのため, 図5(c)の Si^+ の分布には, Si^+ に AlH^+ のシグナルが混在している. しかし Spectrometry モードのスペクトル結果から, Si^+ の強度が AlH^+ に比較して十分高いため, Si^+ の分布として表示している. このように Spectrometry モードと Fast Imaging モードは相互補完の関係にある. イメージ重視の測定を行う場合は Fast Imaging モードでイメージを取得し, ピーク同定のために別途 Spectrometry モードで測定することが多い. 図5(d), (g)に示すように, Delayed Extraction モードでは

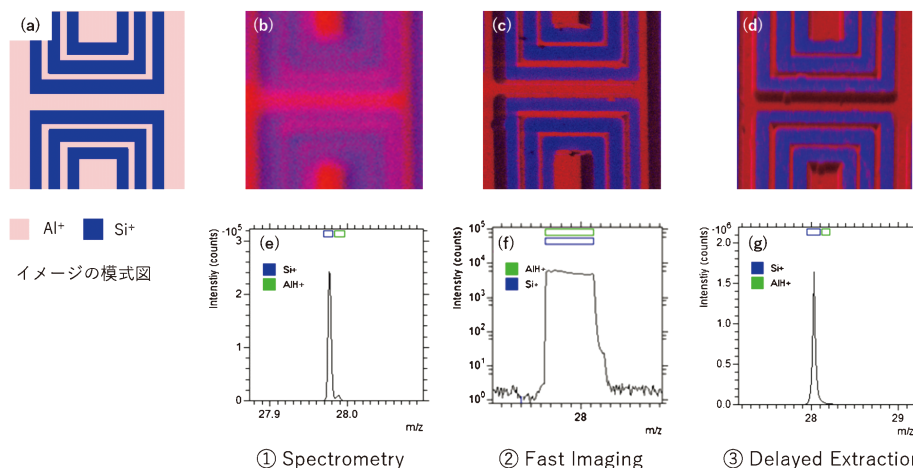


図5 各モードで取得したパターン付きウェハのイメージおよびスペクトル. (a) Al^+ と Si^+ の二次イオン分布の模式図, (b)–(d) Al^+ と Si^+ の重ね合わせイメージ, (e)–(f) 質量28付近のスペクトル. (オンラインカラー)

Fast Imaging モードと同等のイメージが得られており、尚且つ Spectrometry モードに近いスペクトルが得られる。Delayed Extraction モードを使用すれば、低質量領域の透過率が若干低下するものの、高空間分解能、高質量分解能のデータを一度に取得することができる。

4. 試料の保管容器に関して

TOF-SIMS は最表面を分析する装置である。表面からの情報を得る場合は保管容器に注意を払う必要がある⁽¹²⁾。適した保管容器を使用しないと、保管容器の成分によって表面が汚染されるためである。深さ方向分析を行う場合はこの汚染はスパッタされるので、神経質になる必要はない。表面分析を行う場合は図 6(a)の半導体試料に使用されるウェハケース等が望ましい。ウェハケースが入手できない場合はアルミ箔で試料を包んだ上、保管容器に収納することをお勧めする。図 6(b)に示すチャック袋には直接試料は入れない。チャック袋は一見きれいに見えるが、離型剤・可塑剤等が含まれている。チャック袋に試料を直接入れるとその成分が表面に付着し、妨害ピークとして結果に表れる。また容器に試料を固定する際は剥離紙付きの両面テープは使用しないか、あるいは極力小さく切って試料を固定する。剥離紙付きの両面テープには離型剤であるシロキサンが多く含まれている。シロキサンは非常に動きやすい成分で、試料裏面から試料表面へ移動し表面を覆う。図 7(a), (b)に剥離紙有り、無しの両面テープから得られたスペクトルを表示した。剥離紙有り

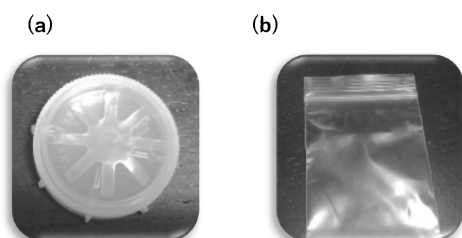


図 6 試料保管容器 (a) 適した容器：ウェハートレーなど半導体用ケース、(b) 適さない容器：チャック袋。

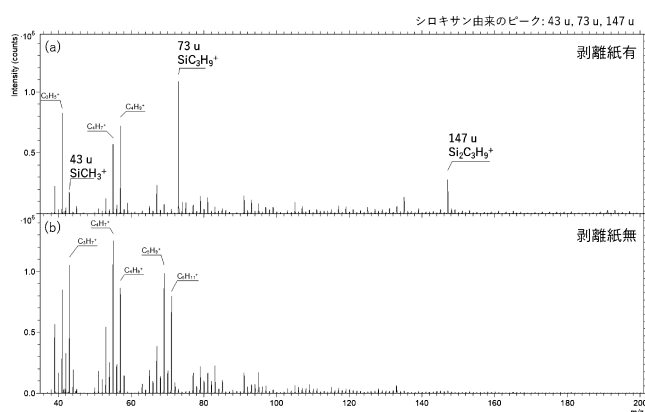


図 7 両面テープのスペクトル (a) 剥離紙付き両面テープ、(b) 剥離紙無しの両面テープ。

はシロキサン由来のピークが高く検出されているのに対し、剥離紙無しではシロキサン由来のピークは確認できない。表面分析を行ってシロキサン由来のピークが高く検出された場合は、両面テープもしくは保存容器の再検討が必要である。初めて TOF-SIMS 分析を依頼する場合は分析担当者に試料容器および固定方法について予め尋ね、分析目的に合わせて保管容器を選択することをお勧めする。

5. TOF-SIMS の無機材料の分析事例

TOF-SIMS は無機材料、有機材料、生体材料等、幅広い分野で利用されている。本章では無機材料にフォーカスし TOF-SIMS の分析事例を紹介する。

(1) 鉄鋼材料

鉄鋼材料において SIMS 分析は主に平面方向、深さ方向の元素分布を得るのに利用される。鉄鋼材料には様々な元素が意図的にあるいは不可逆的に含有されており、熱処理の過程で偏析あるいは表面に向け拡散することがある。特に P, S といった元素の粒界偏析や、 $(\text{FeCr})_{23}(\text{CB})_6$ 等の化合物の粒界析出は材料の脆化につながるためこれらの元素の分布状態を測定する必要がある。S, P, B 等の含有元素は数%以下と微量であり、特に軽元素である B は他の分析手法では感度が低いため検出が困難である。そのため検出感度が高い SIMS が微量元素の測定に利用される⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。TOF-SIMS でどのようなイメージが取得できるのか紹介する。図 8(a)に Mn を 19 mass%, Ni を 0.34 mass% 含んだオーステナイト系ステンレス鋼の溶体化処理後の深さ方向分布を示す。主要組成は表 3 に示した。表面近傍では FeO^- , CrO^- , MnO^- の強度が高く、一定の深さに達すると強度が急激に低下し、やがて一定の強度となる。 FeO^- , CrO^- , MnO^- の強度が高い領域はステンレス鋼上に形成された酸化膜層であり、その厚みは約 30 nm である。酸化膜の厚みは熱処理の環境および添加元素によって変化する⁽¹⁵⁾。図 8(a)中の Layer 1, Layer 2 と記した領域から抽出したイメージを図 8(b)に示す。Layer 1 では FeO^- , BO^- は一様に分布している。Layer 2 では FeO^- の輝度が高い結晶粒と輝度が低い結晶粒が確認できる。これは結晶方位により二次イオン化効率が異なるために生じたアーティファクトである。ここで興味深いのが C^- , CCr^- の分布である。これらのイオンは粒界で特に輝度が高く、Layer 1 から Layer 2 にかけて確認できる。 C^- , CCr^- の分布から炭化物の粒界析出が示唆される。このように SIMS では平面方向、および深さ方向の元素分布が高感度で得られる。深さ方向分析ではその他の応用として B の拡散係数を求めるのにも用いられている⁽¹⁶⁾。図 9 に Al を 1.6 mass%, 2.9 mass% 添加したオーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜層のイメージを示す。主要組成は表 3 に示した。Al-1.6 mass% では全イオンは比較的均一に分布しているのに対し、Al-2.9 mass% では FeO^- , CrO^- , NiO^- は局所的に分布していることから、Al の添加量増加に伴い酸化膜

内で2相に分離したことが示唆される．このように特徴的な元素をモニターすれば異なる相のイメージが取得できる．この特性を利用した二相ステンレス鋼に関する非常に興味深い研究がある．実戸らはフェライト-オーステナイト系二相ステンレス鋼に重水素をチャージし TOF-SIMS で重水素のイメージを取得した⁽¹⁷⁾．水素を検出できる分析装置にはグロー放電発光分析装置(Glow discharge optical emission spectrometry: GD-OES)や3次元アトムプローブ(Atom Probe Tomography: APT)があるが、広視野でのイメージが取得できる SIMS も材料中に含まれる水素の分析手法として挙げられる．しかし、SIMS において鉄鋼材料等に含まれる水素の分析は困難である．その理由は、SIMS は定量性がないため、濃度を算出するにはチャージした水素量に対して検量線を引く必要があること、真空チャンバー内の残留ガスに水素が含まれること、材料中の水素の移動性が高く、水素チャージ後に水素が材料から散逸することなどがあげられる．チャンバー中に含まれる水素の影響は重水素を利用し、水素の同位体 $^2\text{H}^-$ を測定すれば除去できる．単相試料の場合

は表面あるいは表面から深さにかけての水素の分布を取得し、水素の強度から水素濃度の算出を行いたいところだが、水素の拡散、脱離により正味の水素イオン強度を求めることが困難である．正しい水素の分布を得るには試料を冷却しながら測定を行う必要があり、Fe/V 多層膜試料の APT 分析では 60 K でも水素の移動が確認され、30 K まで冷却することで正しい水素の分布が得られている⁽¹⁸⁾．実戸らは超高真空下、常温で測定を行い、二相ステンレス鋼中で重水素がフェライト相に高濃度で分布しているのをとらえている．一般に水素は fcc 結晶構造を持つオーステナイト相に固溶される．一方 bcc 構造を持つフェライト相の水素の拡散はオーステナイト相に比較して桁違いに速い．そのため、文献(17)のフェライト相における局所的な重水素の分布は、オーステナイト相に固溶していた重水素がフェライト相から拡散・散逸している過程を可視化したものと考えられる．TOF-SIMS による鉄鋼材料中の水素の分析事例としてオーステナイトステンレス鋼の *In-situ* 測定がある⁽¹⁹⁾．ノッチ付き試験片は予め電気化学的に水素がチャージされており、測定中の重水素の散逸を抑えるため 203 K まで冷却している．TOF-SIMS 装置内でこの試験片に負荷をかけ、ノッチ近傍のイメージを取得した結果、高い応力が作用しているノッチ周辺に向かって重水素が移動しているのが確認されている．SIMS で水素を分析するには定量性、水素の散逸といった課題が残されているものの、文献(17)(19)の研究から、水素脆化等の分野で TOF-SIMS 分析が活用できる可能性が広がったと言える．

(2) 磁気記録材料

ハードディスクの TOF-SIMS 分析事例を紹介する．ハードディスクは多層構造を持ち、更に摩擦面を保護するために

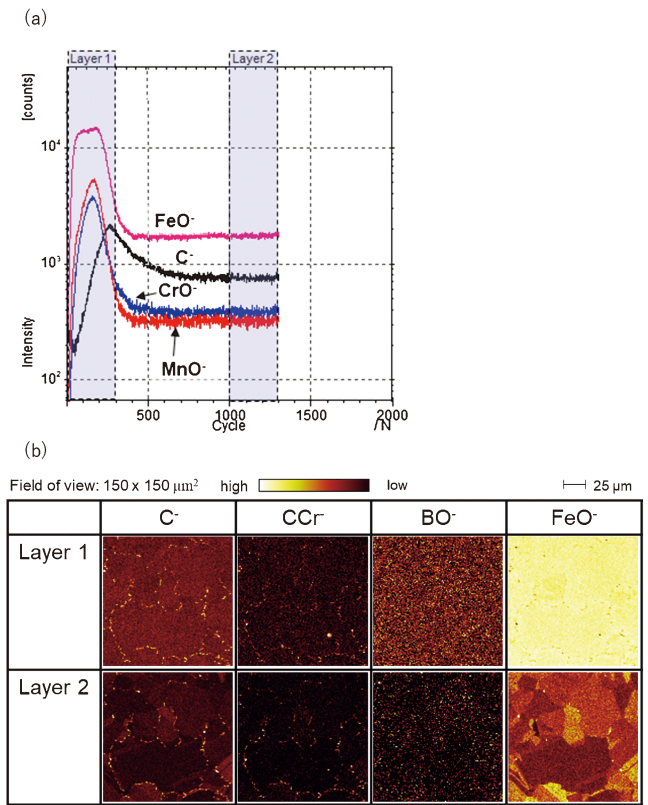


図8 高 Mn 低 Ni オーステナイトステンレス鋼の (a) 深さ方向分析、(b) Layer 1(酸化膜層)と Layer 2(バルク)から抽出したイメージ。(オンラインカラー)

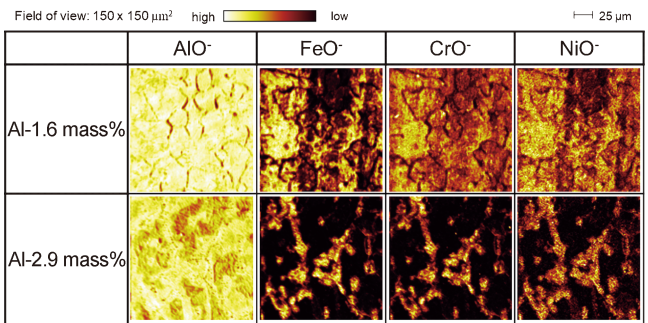


図9 Al-1.6 mass%, -2.9 mass%添加したオーステナイト系ステンレス鋼の酸化膜中のイメージ(文献15より転載)。(オンラインカラー)

表3 各オーステナイトステンレス鋼の主要組成(単位 mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	N
高 Mn 低 Ni	0.344	0.30	18.89	0.021	0.002	18.20	0.34	0.06	—	0.014
Al-1.6 mass%	0.025	0.02	0.06	0.007	0.006	14.74	10.62	0.02	1.640	0.021
Al-2.9 mass%	0.116	0.05	10.27	0.010	0.005	12.98	7.93	0.03	2.870	0.020

表面は潤滑油で保護されている．そのため，各層の評価だけでなくトライボロジーの分野でも TOF-SIMS 分析が利用できる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾．図10にハードディスクの深さ方向分析結果を示す．この測定は正極で行われているがスパッタビームには Cs^+ を使用し，スパッタの過程で生成する MCs^+ を検出している．3(4)スパッタソースの選択に記述したように，正極の深さ方向分析には O_2^+ を使用するのが一般的である．しかし O_2^+ による深さ方向分布はマトリックス効果の影響が大きく，試料組成は反映されない．図10(a)では組成が異なる材料間でも定量性が良いと言われる MCs^+ を検出することにより材料組成を反映した結果が得られている⁽²²⁾．但し， Cs^+ では正イオンの感度増強が望めないことから，微量元素の測定には適さない．図10(a)のプロファイルを3次元的に表記したのが図10(b)である．3D イメージを用いれば層の構造を視覚的に捉えることができ，さらに平面方向に構造がある試料の場合は xyz の3方向からの評価が行える．

次にハードディスク上の潤滑剤分析の事例を紹介する．ハードディスクはヘッドと接触するため，摩擦面を保護するため潤滑油膜で被覆されている．この被覆膜は1 nm 程度と非常に薄い．そのため情報深さが1 nm 以下で更に摩擦面の化

学情報が得られる TOF-SIMS が潤滑油評価に利用される．

図11に潤滑油として使用されるパーフルオロポリエーテル (PFPE) 油の正極の質量スペクトルを示す．PFPE に特徴的な $\text{C}_x\text{F}_y\text{O}_z^+$ 系のピークが多数検出されている．ハードディスクの摩擦試験前後のスペクトルを比較することにより，潤滑油の分解反応を評価することができる⁽²⁰⁾⁽²¹⁾．

(3) 電池材料

電池材料への TOF-SIMS 分析の応用事例としてリチウムイオン電池の測定結果を紹介する．リチウムイオン電池の正極は図12(a)に示すように活物質(リチウム遷移金属酸化物)とバインダ(ポリフッ化ビニルデン)，導電助剤(カーボンブラック)からなる．これらの材料が均一に分散しているのが望ましく，活物質の孤立や，バインダの偏在化により性能が低下する．そのため正極材内部の各物質の分布を調べることが重要である．しかし，図12(b)の二次電子像からわかるように正極材の表面は非常に粗い．深さ方向分析は表面が滑らかで尚且つ深さが数 nm～数 μm の範囲で有効だが，電池材料のように表面凹凸が激しく，数十 μm の深さまでの分布を得るには適さない．このような場合は試料の断面を作成し測定することが提案されるがリチウムイオン電池のように脆い材料では断面試料作製が困難である．そのため，収束イオンビーム(FIB)を搭載し，in-situ で加工できる装置が開発された．図13(a)に装置構成図を示す．IONTOF 社の TOF-SIMS の場合， Cs^+ と O_2^+ (あるいは Ar^+)，GCIB と FIB でカラムを共用することで，最大5つのイオン源を搭載できる．図13(b)に模式的に示したように，一次イオンガンに対

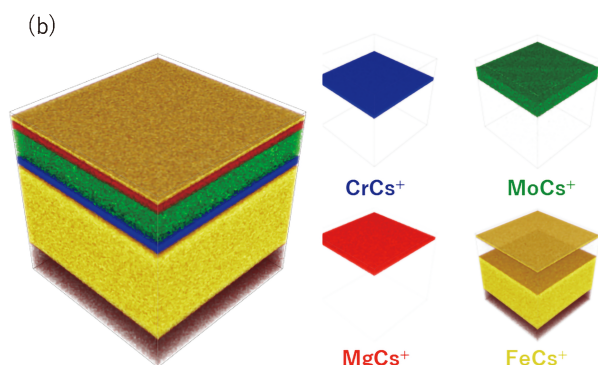
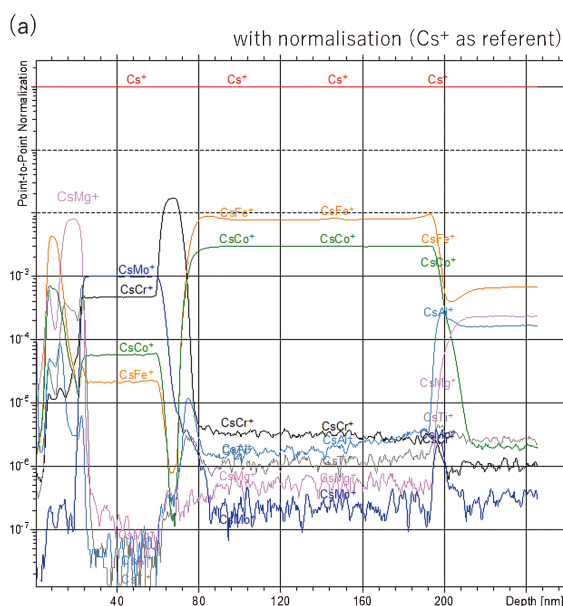


図10 ハードディスクの (a) 深さ方向分析，各強度は Cs^+ の強度で規格化 (b) 3D イメージ．(オンラインカラー)

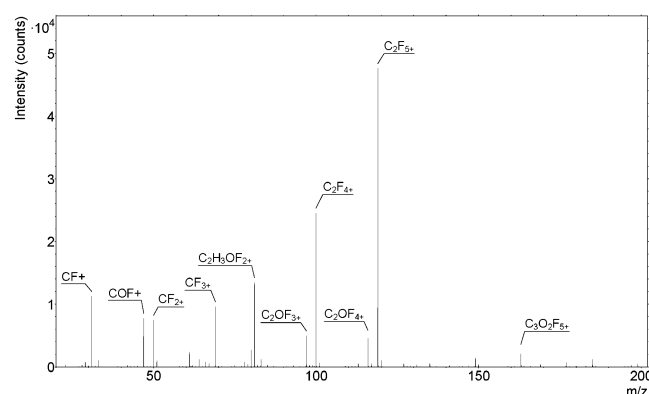


図11 ハードディスクの潤滑剤スペクトル．

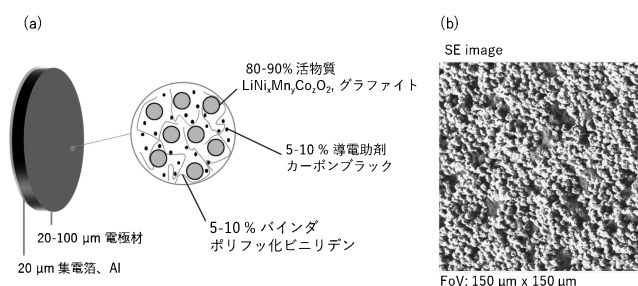


図12 ニッケルイオン電池の (a) 正極模式図と (b) 二次電子像．

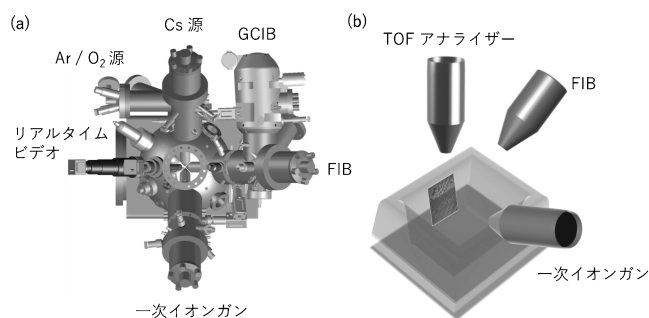


図13 (a) 装置構成図と (b) FIB 測定の様式図。

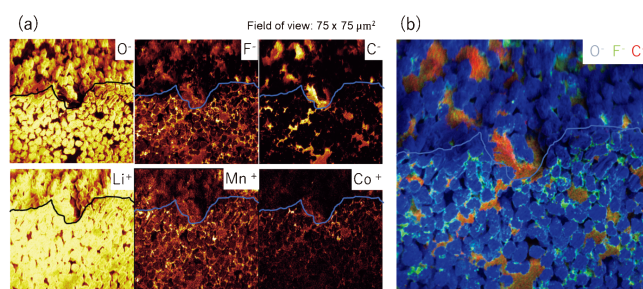


図14 FIB 加工面の二次イオンイメージ (a) 負, 正の二次イオンイメージ, (b) O⁻, F⁻, C⁻ の重ね合わせイメージ。(オンラインカラー)

して90°の角度に FIB が搭載されており, 加工された断面を一次イオンで分析する構成になっている。図14(a)に断面加工後に得られたイメージを示す。Ga により 140×70×70 μm³ サイズのクレータ加工を行い, その表面および壁面を 75 μm² で分析している。図中内, 線の上部が表面, 下部が断面加工された領域である。図14(a)から活物質由来の Li⁺, Mn⁺, Co⁺, O⁻, バインダ由来の F⁻, 導電助剤由来の C⁻ の分布が確認できる。C⁻ の分布から導電材が局所的に存在していることが確認できる。図14(b)に O⁻, F⁻, C⁻ のイメージを重ね合わせた結果を示す。バインダ由来の F⁻ は網目状に分布しているのに対し, C⁻ は O⁻ が欠乏している領域で高く検出されていることがわかる。

6. お わ り に

SIMS の原理と Dynamic SIMS と Static SIMS の基礎に関して解説した。本解説で示したように TOF-SIMS は無機材料においては特に低元素を効率的に分析できる。また, 材料の特性を向上させるために無機・有機の複合材料や表面処理された材料では無機の情報だけではなく, 質量スペクトルから有機分子構造の変化も捉えることができる。このように無機・有機材料共に有益の情報が得られる TOF-SIMS は材料分野の研究, 開発現場で大きく貢献できる分析手法であるといえる。

本稿のステンレス鋼の測定に関しては Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) プロジェクト 0327802C の支援を受け行われました。またステンレス鋼の

データ使用に関してカールスルーエ大学の Prof. Dr. Astrid Pundt より許可をいただきました。ここに謝意を表します。また一部のデータに関して IONTOF GmbH より提供頂きましたことを感謝致します。

文 献

- (1) 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門, 裳書房, (1997), 105.
- (2) J. C. Vickerman: J. C. Vickerman and D. Briggs (Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 2.
- (3) 日本表面科学会編: 二次イオン質量分析法, 丸善, (1999), 11-12.
- (4) A. Delcorte: J. C. Vickerman and D. Briggs (Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 94.
- (5) CAMEC 社 website, ダイナミック SIMS による高感度, 元素分析: <https://www.cameca.jp/>
- (6) IONTOF 社 website, Applications, Defect Analysis of Paint: <https://www.iontof.com/>
- (7) F. Kollmer: Appl. Surf. Sci., **231-232** (2004), 153-158.
- (8) T. Grehl: Improvement in TOF-SIMS Instrumentation for Analytical Application and Fundamental Research, Thesis, Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2003), 12-14.
- (9) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda and A. Kirkpatrick: Mater. Sci. Eng. R, **34** (2001), 231.
- (10) A. Karen, K. Ito and Y. Kubo: e-Journal Surf. Sci. and Nanotech., **46** (2014), 344.
- (11) I. Gilmore: J. C. Vickerman, D. Briggs (Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 338-342.
- (12) F. Reich: J. C. Vickerman and D. Briggs (Eds.): ToF-SIMS, Materials Analysis by Mass Spectrometry 2nd Edition, IM Publications LLP, (2013), 397-403.
- (13) 日鉄テクノロジー株式会社 web site, <https://www.nstec.nipponsteel.com/technology/physical/physical14/>
- (14) 石川恭平, 中村浩史, 藤岡政昭, 星野 学, 高橋 淳, 川上和人: 鉄と鋼, **106** (2020), 321-330.
- (15) C. Izawa: Doctoral thesis, Georg-August-Universität Göttingen (2015), 77, 102-103 (<http://hdl.handle.net/11858/00-1735-0000-0028-8693-0>).
- (16) 濱名桂佑, 仲村龍介, 沼倉 宏, 鈴木健之: 鉄と鋼, **106** (2020), 302-3094.
- (17) R. Shishido, M. Uchikoshi, S. Sato, H. Todoroki and S. Suzuki: ISIJ Int., **57** (2017), 1425.
- (18) R. Gemma, T. Al-Kassab, R. Kirchheim and A. Pundt: Ultramicroscopy, **109** (2009), 631.
- (19) A. Röhsler, O. Sobol, H. Hänninen and T. Böllinghaus: Sci. Rep., **10** (2020), 3611.
- (20) H. Tani, Y. Shibahara, R. Reguo, S. Koganezawa and N. Tagawa: Microsyst. Technol., **26** (2020), 79.
- (21) 沼田俊充, 森 誠之: 表面科学, **24** (2003), 346.
- (22) H. Gnaser and H. Oechsner: Fresenius J. Anal. Chem., **341** (1991), 54.



源馬智香

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2003年 東海大学工学部金属材料学科修士課程修了
 2015年 ドイツゲッティンゲン大学にて博士号取得
 2003年～2006年 ㈱日立サイエンスシステムズ
 2016年～2022年 ㈱日立ハイテクサイエンス
 2022年4月- 現職
 専門分野: 表面分析
 ◎TOF-SIMS を中心とした表面分析分野にて活動。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★