

金属クラスター錯体を用いた新しいイオンビーム源

シリコン中微量元素を1nm未満の深さ分解能で測定

金属クラスター錯体という巨大分子を用いたイオンビーム源を開発し、材料表面を原子層レベルで剥ぐように削り、材料中に含まれる微量元素を高精度に計測することを可能にした。このイオンビーム源は小型のため、市販の二次イオン質量分析装置に装着できる。この装置を用いれば、半導体中の微量元素を1nm未満の深さ分解能で測定できる。無機材料だけではなく、有機材料の分析でも質量情報を壊さないなどの優れた特性をもっており、薬物分析をはじめバイオメディカル分野などへの応用が期待される。

二次イオン質量分析法とその課題

二次イオン質量分析法（SIMS）は、イオンビームを試料の表面に照射し、スパッタリングにより放出される試料の原子イオン（二次イオン）を質量分析することで、構成原子の同定や濃度測定を行う分析法である（図1）。深さ方向も含めた三次元の濃度分析が高感度（ppm～ppb）のできることから、半導体や金属材料などに広く利用されている。しかし、半導体デバイスの薄膜化・薄層化に伴い、極浅領域におけるサブナノメートルレベルの深さ分解能が求められている。

深さ分解能向上のための問題として、イオンビーム照射による「表面荒れ」と「ミキシング」の抑制があげられる。表面荒れは、イオンビームの入射角の選択や照射中の試料の回転などで、ある程度は抑制できる。一方、ミキシングとは、イオンビームにより、試料中の原子の位置が変わってしまい濃度分布が変化する問題である。これの抑制には、イオンビームのエネルギーを下げるのが有効である。しかし、これだと測定に長時間を要し、測定は困難となる。

金属クラスター錯体イオン源の開発

この問題を解決する1つの方法は、多数の原子で構成されるクラスターイオンを用いることである。クラスターイオンは試料表面に衝突する際に分裂するため各原子あたりのエネルギーが小さくなり、ミキシングを抑制することができる。さらに、スパッタリング率がきわめて高いことや、クラスター分裂時にその構成原子が飛び散ることで表面荒れを低減できるなど、SIMS用イオンビームとして優れた特徴があり期待されている。

既存のクラスターイオン源は、気体原子（分子）を断熱膨張過程により再凝縮させてクラスターを発生させるものがほとんどで、サイズの制御が難しく、また、大型装置が必要なため、実際にSIMS装置に取り付けることは容易ではなかった。

われわれは、金属クラスター錯体という巨大分子を用いたイオンビーム源を提案し、研究開発を進めてきた^{[1][2]}。金属クラスター錯体を用いると、十分サイズのそろったクラスターイオンが得られ、また、イオン源のコンパクト化も可能となる。

藤原 幸雄 ふじわら ゆきお

yukio-fujiwara@aist.go.jp

計測フロンティア研究部門
活性種計測技術研究グループ 研究員
(つくばセンター)

2005年4月に日産自動車株式会社総合研究所第二技術研究所から産総研に入所。以前は、固体イオン導電体を用いた負イオン源や自動車用燃料電池システム等の研究開発に従事していたが、産総研入所後は金属クラスター錯体を用いたクラスターイオンビーム源の研究開発ならびに二次イオン質量分析（SIMS）への応用に取り組んでいる。

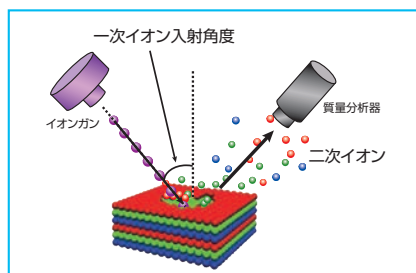


図1 二次イオン質量分析法（SIMS）の原理

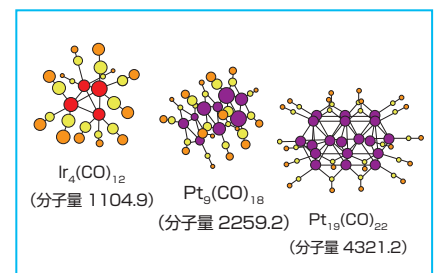


図2 金属クラスター錯体の例

金属クラスター錯体は、複数の金属原子の骨格構造に配位子が結合した巨大分子である(図2)。われわれは、固体状の金属クラスター錯体を真空中で昇華、電子衝撃法によりイオン化して、安定なイオンビームを生成することに成功した。そして、スパッタリング率が高く、また、表面荒れの誘発が少ないことも確認した^[3]。

金属クラスター錯体イオン源を用いたSIMS測定

さらにわれわれは、開発した金属クラスター錯体イオン源を既存のSIMS装置に取り付け、シリコン基板中の微量ホウ素の濃度分布を測定した(図3)。金属クラスター錯体は、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (分子量1104.9)である。測定試料は、表層側から5nm間隔で4層、さらに20nm間隔で4層、合計8層のホウ素層(0.3nm厚)を持つ(図4)。

図5は、金属クラスター錯体イオンビーム($\text{Ir}_4(\text{CO})_7^+$)と酸素イオンビーム(O_2^+)を同一ビームエネルギーで照射した場合の測定結果である。前者の場合には、8層すべてのホウ素の層を明確に識別できるが、後者の場合には、表面側にある4層を識別できず、深さ分解能が劣ることがわかる。また、金属クラスター錯体の場合、ビームエネルギーを5keVにすることで、1nm未満の深さ分解能(0.9nm)を得ることができた^[4]。(なお、金属クラスター錯体イオンビームを5keVで照射した場合のスパッタリング率は8程度である。)一方、酸素イオンビームで同様の深さ分解能を得るためには、ビームエネルギーを350eV程度に下げることが必要となるが、スパッタリング率は0.08程度に減少し、分析時間の観点から問題となる。

このように、金属クラスター錯体イオンビームを用いると、スパッタ特

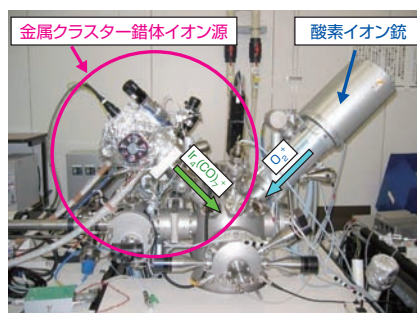


図3 開発した金属クラスター錯体イオン源を二次イオン質量分析装置に取り付けた。このイオン源は、従来の酸素イオン源とほぼ同じ大きさで、コンパクトな構造である。

性に優れた高いエネルギーで高精度にSIMS分析ができることが実証できた。また、有機材料のSIMS分析も実施し、金属クラスター錯体イオンビームが高分子材料に対しても優れた特性をもつことも確認できた^[5]。

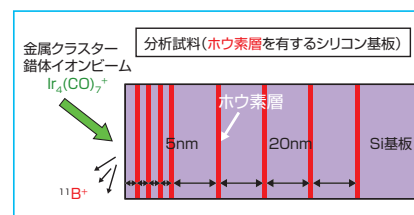


図4 二次イオン質量分析(SIMS)に用いたシリコン基板の断面模式図。表面から深さ方向に8層のホウ素層が存在する。

今後の展開

今後は、溶液導入型イオン源の研究開発を進め、図2のような多種多様なクラスターイオン種のビーム応用技術の実現をめざす。

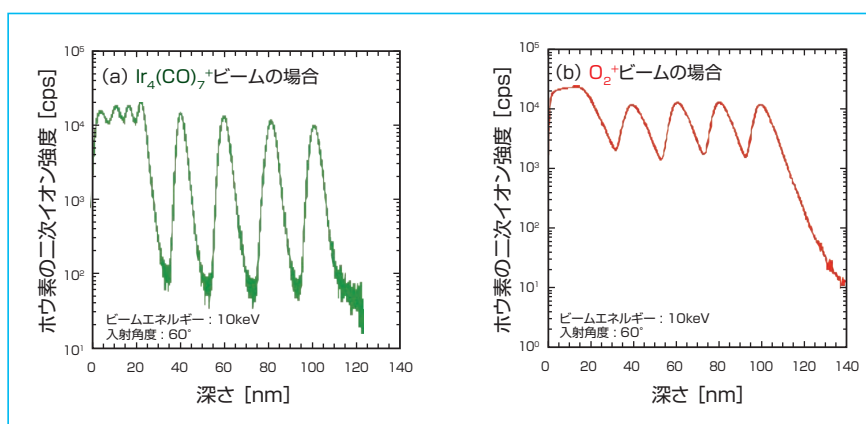


図5 同一のイオンエネルギー(10keV)で行った二次イオン質量分析(SIMS)の結果

関連情報:

● 参考文献

- [1] 藤本俊幸、一村信吾、野中秀彦、黒河明:「分子ビーム装置」特開 2003-317641
- [2] T. Fujimoto, T. Mizota, H. Nonaka, A. Kurokawa, S. Ichimura, Surf. Interface Anal. 37 (2005) 164.
- [3] Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, M. Tomita, J. Appl. Phys. 100 (2006) 043305.
- [4] M. Tomita, T. Kinno, M. Koike, H. Tanaka, S. Takeno, Y. Fujiwara, K. Kondou, Y. Teranishi, H. Nonaka, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 053123.
- [5] Y. Fujiwara, K. Kondou, H. Nonaka, N. Saito, H. Itoh, T. Fujimoto, A. Kurokawa, S. Ichimura, M. Tomita, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L987.

● 共同研究者

富田充裕(株式会社 東芝)、近藤貢二、齋藤直昭、野中秀彦、藤本俊幸、黒河明、一村信吾(計測フロンティア研究部門)