

[2023201001]

# イオン注入による新たな超高感度同位体分析手法の開拓

## Development of an Ultra-high Sensitivity Isotope Analysis by Ion Implantation

藤谷渉<sup>#A)</sup>, 橋爪光<sup>A)</sup>, 山中千博<sup>B)</sup>,  
Wataru Fujiya<sup>#A)</sup>, Ko Hashizume<sup>A)</sup>, Chihiro Yamanaka<sup>B)</sup>  
<sup>A)</sup> Faculty of Science, Ibaraki University  
<sup>B)</sup> Gradual School of Science, Osaka University

### Abstract

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) is a powerful tool that can determine elemental and isotopic compositions with high sensitivity in a microscopic region of several microns in a sample. In this method, a primary ion beam is irradiated onto the sample surface, and the generated secondary ions are introduced to a mass spectrometer. However, since there are many unknowns about the process of secondary ion generation, it is necessary to calibrate observed values using standard materials with known concentrations for quantitative analysis. In this work, in order to produce standard materials by implanting ions with a known dose, we conducted a basic experiment to confirm whether the implanted ions and the ions originally contained in the sample had the same sensitivity of SIMS. We implanted  $^{13}\text{C}^+$  and  $^{53}\text{Cr}^+$  ions into materials with known C or Cr concentrations, respectively. SIMS analyses of these samples indicate that the sensitivities of the implanted ions are very close to that of the intrinsic ions. This suggests that ion implantation is useful for preparing SIMS standard materials.

**Keyword:** ion implantation, secondary ion mass spectrometry, standard material

## 1. はじめに

### 1.1 二次イオン質量分析と標準試料

二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) は一次イオンビームを試料表面に照射し、スパッタリングによって生成する二次イオンに対して質量分析する手法である。電子プローブマイクロアナライザなど他の分析手法と比較して高感度 (ppb オーダーの濃度の元素まで検出可能) であること、一次イオンビームの径を絞ることで高い空間分解能 (最小で 100 nm) で分析が可能なこと、が特徴である。そのため、例えば、材料工学や生物学、地球科学分野において、試料の微小領域における元素組成や同位体組成の測定に応用され、多くの成果を挙げてきた。

SIMS において、一次イオンによる試料のスパッタリングと二次イオン生成の過程はあまり理解されていない。二次イオンの生成率は物質ごとに異なり、理論的に評価することは困難である。これはマトリクス効果と呼ばれている。そのため、二次イオン強度から元素濃度は推定できず、通常は濃度既知の物質 (標準試料) の分析値で未知試料の分析値を校正する。だが、標準試料が入手困難な場合も多く、そのときは分析値の定量性 (確度) が著しく損なわれる。例えば、隕石に含まれる炭酸塩鉱物の  $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$  年代測定では、SIMS で  $^{55}\text{Mn}/^{52}\text{Cr}$  比を定量する必要があるが、地球で天然に産出する炭酸塩鉱物はほとんど Cr を含まないため、Cr 濃度既知の炭酸塩標準試料の準備は極めて困難であった。

### 1.2 イオン注入による SIMS 標準試料作製の試み

そこで、イオン注入により標準試料を作製し、SIMS 分析に利用するという試みがなされている<sup>1)</sup>。

イオン注入では、ドーズ量を規定することで、試料中に既知の濃度の元素を含ませることが原理的には可能である。しかしながら、SIMS 分析における二次イオン生成過程において、注入したイオンが試料の結晶中に含まれているイオンと同様のふるまいをするかは明らかではない。すなわち、SIMS 分析の感度が両者で異なる場合は、イオン注入で作製した標準試料を未知試料に含まれている元素の定量に用いることはできない。

そこで本研究計画では 3 年間にわたって、イオン注入を行った試料に対して、SIMS 分析の感度を確かめる基礎実験を行ってきた。具体的には、C や Cr の濃度が既知の試料にあえて  $^{13}\text{C}^+$  や  $^{53}\text{Cr}^+$  のイオンを注入することで、注入イオンと試料由来のイオンとで SIMS の感度が異なるか確認する実験を行った。今回は報告書では、2023 年度に SIMS 分析を行った結果を含めて、これまでイオン注入を行ってきた試料の分析結果をまとめて示す。

## 2. 実験・分析手順

### 2.1 試料の準備とイオン注入

試料はアメリカ合衆国アリゾナ州サン・カルロス産のカンラン石 [(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$ ]、メキシコ産方解石 [CaCO $_3$ ]、NIST 612 glass 標準試料、SiC ウェハーなどを用いた。試料は樹脂に包埋し、粒径 0.25  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペーストを用いて表面の鏡面研磨を行った。今年度に注意した点は、前年度までとは異なり、試料を同じ樹脂にマウントし、その後のイオン注入を完全に同条件で行うようにしたことである。イオン注入時および SIMS 分析時の帯電を防ぐため、表面にはオスミウムによるコーティング (厚さ 5 nm) を行った。試料はグリッド (5 mm 間隔) の入った銅

[2023201001]

板に導電テープで固定し、イオン注入装置の内部に設置した。注入イオンを試料表面の汚染と区別するため、注入するイオン源は同位体ラベルされたものを用いるのが望ましい。今回は、 $^{13}\text{CO}_2 + \text{Ar}$  混合ガスのボンベを施設に持ち込んで使用し、 $^{13}\text{C}$  の高強度ビーム ( $>100 \text{ nA}$ ) を試料に照射した。また  $\text{Cr}$  についてはマスフィルターを使用して  $^{53}\text{Cr}^+$  のみを選別し、試料に照射した。

イオン注入の実験はイオン照射研究施設 (TIARA) で行った。 $^{13}\text{C}^+$  のイオンビームは  $60 \text{ keV}$  (SiC) および  $130 \text{ keV}$  ( $\text{CaCO}_3$ ) に加速し、ビーム強度は  $100 \text{ nA}$  に設定した。イオンビームは  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  から  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  の領域をスキャンし、ドーズ量が  $1 \times 10^{16} \text{ ion/cm}^2$  となるよう試料に照射した。ただし、スキャン領域はグリッドの間隔を目安に設定しているため、このドーズ量には数 10% の不確定性があると考えられる。 $^{53}\text{Cr}^+$  のイオンビームは、ビーム強度  $30 \text{ nA}$ 、加速電圧  $300 \text{ keV}$  に設定し、ドーズ量が  $2.22 \times 10^{14} \text{ ion/cm}^2$  となるよう試料に照射した。注入イオンのエネルギー (加速電圧) とドーズ量は、SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) という計算コードを用いたシミュレーションにより決定した<sup>[2]</sup>。一連の実験では、SIMS 分析を行う際に試料表面の汚染の影響を受けないように、表面から  $100\text{-}300 \text{ nm}$  に注入イオン存在量のピークが見られるようにエネルギーを設定した。また、ドーズ量は、SIMS 分析の際に確実に試料由来の元素と区別できるように、ピーク濃度が試料中の濃度の 2 倍以上になるように設定した。

## 2.2 SIMS 分析

イオン注入を行った試料は、東京大学マテリアル先端リサーチインフラ・データハブ拠点 微細構造解析部門に設置されている SIMS: NanoSIMS 50L (フランス・CAMECA 社製) を用いて分析を行った。

$^{53}\text{Cr}^+$  イオンを注入したカンラン石と NIST 612 glass に対しては、 $\text{O}^-$  一次イオンビームを用い、ビーム電流は  $200 \text{ pA}$  に調整した。発生する  $^{30}\text{Si}^+$ ,  $^{52,53}\text{Cr}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$  の各二次イオンを二次電子増倍管で同時に検出した。このとき、 $^{52}\text{Cr}^+$  イオンはすべて試料由来であるため、試料中の  $^{53}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  比を仮定することで、 $^{53}\text{Cr}^+$  の信号から試料由来の  $^{53}\text{Cr}$  の寄与を除き、注入した  $^{53}\text{Cr}$  由来の信号を計算した。

$^{13}\text{C}^+$  イオンを注入した SiC と方解石に対しては、 $\text{Cs}^+$  一次イオンビームを用い、ビーム電流はそれぞれ  $1 \text{ pA}$  および  $15 \text{ pA}$  に調整した。発生する  $^{12,13}\text{C}^-$ ,  $^{18}\text{O}^-$ ,  $^{30}\text{Si}^-$  の各二次イオンを二次電子増倍管で同時に検出した。 $^{53}\text{Cr}^+$  の実験と同様に、 $^{12}\text{C}^-$  イオンはすべて試料由来である。そのため、試料中の  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比を仮定し、 $^{13}\text{C}^+$  の信号から試料由来の  $^{13}\text{C}$  の寄与を除くことで、注入した  $^{53}\text{C}^+$  由来の信号を計算した。

SIMS は試料を破壊しながら分析をしていく「破壊分析」である。そのため、得られた二次イオン信号強度を時間の関数として表示することで、注入イオンの深さ方向プロファイルを得ることができる。SIMS の分析痕の深さはレーザー顕微鏡 (Keyence,

VK-9700) を用いて測定し、得られた深さ方向プロファイルは SRIM コードによるシミュレーションと比較した。

分析は「イオンイメージングモード」で行った。これは、一次イオンビームを試料表面で走査し、各点からの二次イオン信号強度を記録することで、測定対象とするイオンの二次元分布を得る手法である。各二次イオンのイメージは 100 枚から 300 枚程度 (1 枚あたりの分析時間は約 50 秒) 取得し、注入イオンの深さ方向プロファイルを得た。この分析モードでは、得られたイメージにおける任意の領域からの二次イオン信号のみを抽出できる。今回は、試料表面の汚染の影響を最小限にするため、また、精度のよい深さ方向プロファイルを作成するため、イメージの中心領域からの二次イオン信号のみを抽出した。

最後に、注入イオンと試料由来のイオンの SIMS 感度を評価した。前者については、深さ方向プロファイルの信号強度の積算し、既知のドーズ量と分析深さから得られた注入イオンの濃度で割って感度を計算する。後者については、試料中の C あるいは Cr の濃度は既知であるため、信号強度の積算値をその濃度で割って感度が計算できる。

## 3. 結果と考察

### 3.1 注入 $^{53}\text{Cr}$ と試料由来の $^{53}\text{Cr}$ の感度比

カンラン石および NIST 612 glass 中の Cr の感度はほぼ等しい ( $\sim 300 \text{ cps/wt\%/pA}$ )。一方、注入した  $^{53}\text{Cr}$  の感度は試料由来の  $^{53}\text{Cr}$  の感度と最大 50% 程度異なる (Table 1)。しかし、カンラン石および NIST 612 glass の間でこの感度差 (= 注入イオン/試料由来イオン) はほぼ等しい。このことは、実際に感度が異なるのではなく、ドーズ量の不確定性によって、見かけ上、感度に差があるように観測されていることを示唆している。このドーズ量の不確定性は、今回の実験で行ったように、二つの試料を全く同じ条件でイオン注入することによってキャンセルすることができる。

Table 1: Ion yields of implanted and intrinsic  $^{53}\text{Cr}$

分析	注入 $^{53}\text{Cr}$ カウント (cps/wt%/pA)	試料由来 $^{53}\text{Cr}$ カウント (cps/wt%/pA)	注入/試料 比
カンラン石			
#1	636	457	1.39
#2	385	250	1.54
NIST 612 glass			
#1	438	304	1.44
#2	404	310	1.30
#3	363	285	1.27

### 3.2 注入 $^{13}\text{C}$ と試料由来の $^{13}\text{C}$ の感度比

方解石中の C の感度 ( $\sim 150 \text{ cps/wt\%/pA}$ ) は、SiC の感度 ( $\sim 3,000 \text{ cps/wt\%/pA}$ ) よりもはるかに低い。ま

[2023201001]

た、方解石中の C の感度は O の感度（約 5,000 cps/wt%/pA）よりもはるかに低い。炭酸塩中 C の感度が極端に低いことは、以前の研究でも報告されている [3]。

しかし、SiC と方解石の両方について、注入した  $^{13}\text{C}$  の感度は試料由来の  $^{13}\text{C}$  の感度と最大 20%程度しか変わらなかった (Table 2)。つまり、C の感度の絶対値は SiC と方解石で一桁以上異なるものの、感度差 (=注入イオン/試料由来イオン) はほぼ等しい。このことから、上の  $^{53}\text{Cr}$  の結果と合わせて、注入イオンと試料由来のイオンは SIMS の二次イオン生成効率という観点では同じように振る舞うと考えられる。すなわち、SIMS の二次イオン生成効率は、原子が結晶構造中に存在しているか否か、あるいは化学結合を構成しているか否か、にはあまり依存せず、元素のイオン化エネルギーや原子が存在する物質の性質 (マトリクス) のみに依存する、ということになる。したがって、今回の実験から、SIMS の標準試料作製のためにはイオン注入は有効な手段であると結論づけることができる。

Table 2: Ion yields of implanted and intrinsic  $^{13}\text{C}$

分析	注入 $^{13}\text{C}$ カウント (cps/wt%/pA)	試料由来 $^{13}\text{C}$ カウント (cps/wt%/pA)	注入/試料 比
SiC			
#1	3760	3139	1.20
#2	3665	3121	1.17
#3	4229	3493	1.21
方解石			
#1	177	153	1.16
#2	162	145	1.12
#3	160	147	1.17
#4	146	132	1.11

## 参考文献

- [1] R. C. J. Steele, et al., “Matrix effects on the relative sensitivity factors for manganese and chromium during ion microprobe analysis of carbonate: Implications for early Solar System chronology”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 201, 245–259 (2017).
- [2] <http://www.srim.org/>
- [3] M. G. Śliwiński, et al., “Secondary ion mass spectrometry bias on isotope ratios in dolomite–ankerite, part I:  $\delta^{18}\text{O}$  matrix effects”, *Geostandards and Geoanalytical Research* 40, 157–172 (2016).
- [4] M. G. Śliwiński, et al., “Secondary ion mass spectrometry bias on isotope ratios in dolomite–ankerite, part II:  $\delta^{13}\text{C}$  matrix effects”, *Geostandards and Geoanalytical Research* 40, 173–184 (2016).