

Feature Article

堀場雅夫賞受賞論文

Masao Horiba Award

大気圧グロー放電飛行時間型質量分析法に基づく革新的ソフトイオン化技術の開発と評価

Jorge Pisonero

新しく革新的な「ソフトイオン化技術」を、迅速かつ簡単で、信頼性が高く、頑丈な質量分析計と組み合わせることにより、ほとんど表面の損傷なしに、試料表面の無機／有機化合物の直接分析を行うことができる強力な計測技法を開発した。この手法は、半導体表面の直接分析に際し、試料の前処理をほとんど又は、全く必要としない、新しい「研究分野」を開く可能性がある。本プロジェクトでは特に大気圧グロー放電(AP-GD)を提案している。Heガスを使用しHeの準安定種の流れを発生させ、それを放電箱の外部に移動させ、次に試料表面に導くことができる。そして、準安定種と大気ガス成分との反応が反応剤イオンの生成をもたらし、それが試料表面成分の脱着／イオン化を起こす。その後、生成したイオンを飛行時間型質量分析計(TOFMS)に移動させ、陽イオンと陰イオンの両方を検出し種の同定と定量化を可能とする。

AP-GD-TOFMSは迅速かつ簡単で、信頼性が高く頑丈な分析方法として有望であり、半導体試料(すなわち、光起電シリコン)表面に存在する無機／有機化合物の直接分析が可能である。空間解像度は試料表面のマッピングを含め mm^2 の桁まで可能であり、フェムトモルレベルの検出限界も達成しうる。

はじめに

新物質の急速な開発、特に各種の表面処理(物質の特性改善のために実施される)を施した薄い被覆材料の生成に伴い、それらを分析・特性評価するための新規でより強力な技術を並行して開発する必要性が増大している。

素材シリコン業界では、試料の溶解を必要とする分析技法(例えば、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS))を用い、日常の化学組成(特に少量または微量)の定量を行っている。試薬やシリコン試料表面に汚染物質が含まれるために、溶解処理は汚染のもととなる。そのうえ、シリコンに含まれるすべての元素を1回の溶解操作で溶解することはできないので、これが分析を時間のかかるプロセスとし、試料の処理能力と品質管理効率を低下させている。

以上の理由で、直接の固体分析を可能とする方法が、元素ならびに分子組成の評価、および材料中の化学種の分

布のマッピング(これにより材料の性質と特徴が最終的に決定される)を行う際に通常好まれる。

以上に加えて、操作の速度と容易さもまた新物質の開発に対応するために重要であり、従来の表面技法(例えば、X線光電子分光法(XPS)、二次イオン質量分析法(SIMS)、またはオージェ電子分光法(AES))では達成不可能である。何故ならば、これらはかなりの時間を要している場合、破壊を伴いまた注意深い試料の取扱いが必要なため操作が複雑だからである。したがって、シリコン表面不純物の、迅速で感度が良く非破壊の直接分析技法を開発することに大きな関心が持たれてきた。

全反射蛍光X線分析法(TXRF)(非破壊技法)は、半導体表面(すなわち、Si試料)上の汚染物質測定のための標準的技法として知られている。特に、過去25年間に、TXRFの研究は検出限界(LOD)をナノグラム(ng)からフェムトグラム(fg)まで5桁の改善をもたらした。

しかしながら、改善のほとんどの部分は、連続スペクトル分布(eVから500 keVまで)を伴う、高光子束を提供するシンクロトロン放射(SR)の使用によるものである。しかし、SRは品質制御や日常の実験に容易には使用できない。そのうえ、微量元素を定量するには、長い積分時間(~1000 秒)が必要である。TXRFにおける検出限界(LOD)を改善するためのもう1つの手法として、試料の全表面上の不純物を一か所に集める手法もあるが、この不利な点は不純物の正確な位置についての情報が失われることである。

グロー放電(GD)分析は、柔軟性があり各種の応用に対応して調節可能なため、興味深い手法と考えられる^[1]。

具体的には、筆者の研究室で、ソーラーグレードシリコン表面の微量物質の定量にTOFMSと結びつけた低圧GDを使用した。この技術は、スパッタリングとイオン化プロセスを基盤としてるので、破壊分析である。

シリコン業界は、太陽電池用のシリコン(SoG-Si)を安価なコストで得るために金属工業品質のSiを精製する新しい手法を開発している。Si試料中に含まれる元素状不純物量を正確かつ精度よく評価し、太陽電池の効率を低下させる可能性の大きいこれら不純物の閾値濃度を研究し、これら不純物の空間分布を研究することは極めて重要であるので、筆者らの研究は高い工業的・技術的関心を集めている。

低圧GD-TOFMSを用いた本手法のキャリブレーション曲線を図1に示す。ここではSi試料中のホウ素(以下B)の質量含有率の定量化に用いた。

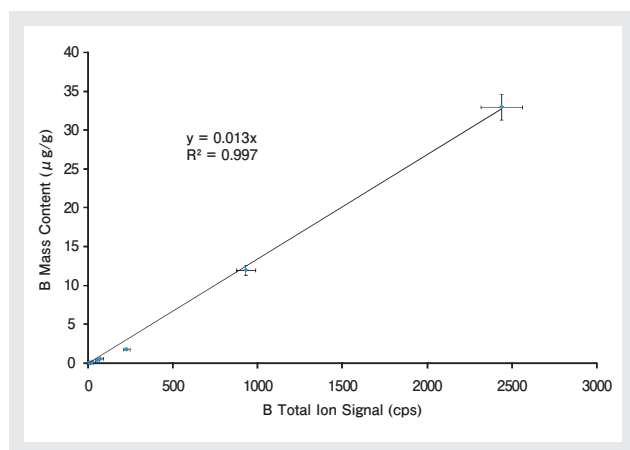


図1 低圧GD-TOFMSを用いて得た全B⁺イオン・シグナルと、均一Si試料中のBの質量含有率を対比させたプロットで作成したキャリブレーション曲線

高感度と広範囲の測定領域を持たせるためTOFMSと結合させた異なるタイプのイオン化が、半導体表面の汚染物質の定量のための非破壊手法に用いることができる。

半導体工業の製造プロセス(例えばチップ生産)で、シリコンウエハーの表面はさまざまな汚染物質(例えばオイル、ワックス、フォトレジスト、金属イオン、その他多く)に暴露される。これらの汚染物質は、検出して除去しなければならず、さもなければそれらは後続プロセスに悪い影響を与え、操作不能となりかねない。そのうえ、表面の汚染物質はチップ表面と析出膜との間の接着を弱める可能性が高く、それによってその特性を損なうことになる。更に汚染物質は、他の有害物質に変化することが多く、チップ表面に更なる汚染を加える可能性が高い(例えば、チップを高温嫌気性雰囲気中で加熱する場合、有機化合物は炭化され、デバイスの表面でシリコンと反応して炭化珪素を生成するであろう)。

大気圧でのイオン化技術

新しいイオン化手法の開発は、通常新しい応用分野への道をひらく。例えば、エレクトロスプレー・イオン化、マトリックス支援レーザー脱着イオン化などの新しいイオン化ソースの導入の後に、独創的な応用分野が現れた。

大気圧化学イオン化(以下AP-CI)などのソフトイオン化技法は、無機/有機質量分析のための新しい分析手法である。反応剤イオンの発生メカニズムとイオン化プロセスはほとんどのAP-CIで類似している。まず第一に高電場で加速された電子のビームによって、緩衝ガスをイオン化する。次に、緩衝ガスの組成によって異なる一連の反応が反応種イオンの生成を導き、それらが試料表面と相互反応を起こす(脱着/イオン化)。

ごく最近、脱着エレクトロスプレー・イオン化(DESI)技術(U.S特許申請20050230635; 米国インディアナ州のProsolia社により工業化)の導入が、化合物の分析法としての大気圧脱着-イオン化技術の転機をもたらした。この手法では、エレクトロスプレーされた溶液からの電荷水滴が高速のガス流によって固体試料に噴霧される。電荷水滴は試料の外面を削りとり、表面上に存在する化合物を取り除きイオン化する。それ故、DESIは凝縮相の試料の直接分析をわずかの、または皆無の試料調整で行うことを可能とする。もう一つの注目すべき技術はDART(リ

アルタイムでの直接分析)(U.S.特許番号6,949,741および7,112,785; 米国マサチューセッツ州のJOEL社により工業化)で、ここではヘリウムや窒素のコロナ放電を用い、イオンと励起種を発生させ、それらは次にもう1セットの電極を備えた2次区画に輸送される。この区画を離れたガスの流れは次に加熱され、開放大気中の無機/有機物質の脱着とイオン化を起こさせることに用いられる。

この新しく、活発で非常に魅力あるMSの分野は、明らかに新しいアイデアと改善を必要としている。その観点から見ると、グロー放電(以下GDs)はその他のイオン化技術と比較してずっと多様で幅広い種類の反応性イオン種を発生することが知られ有望である。

AP-GDはイオンと励起種に発生に使用することができ、それらは放電箱の外部に移動され、大気成分と反応する。これらの反応は、反応剤イオンの生成をもたらす。試料表面に衝突すると、これらイオンはその表面の成分を脱着させイオン化させる^[2]。米国インディアナ大学のG.M. Hieftje教授の研究グループは、現在この種のソフトイオン化の開発を行っている。具体的には、気相での化合物のイオン化とある種の固体有機化合物の脱着-イオン化にこの技術を適用している^[3]。

本プロジェクトは、半導体表面の化学的特性評価(元素と分子)のための「大気圧(AP)グロー放電(GD)飛行時間型質量分析(TOF MS)」に基づく新規技術の機器開発に関するものである。

AP-GD-TOFMS法

大気圧グロー放電(AP-GD)は、放電箱内に設置された電極に直流電流または高周波を通したHe内で維持される(図2参照)。AP-GDは、化学イオン化ソースの1つとしてイオン化電流の流れる残光モードの中で用いられる。AP-GDによって発生したヘリウムの準安定(He*)種はGD空洞の外部に移動され、反応剤イオンを生成する(図2参照)。

He*のエネルギーはおよそ20 eVで、いかなる分子をも実質的にイオン化するのに十分である。非放射寿命は数秒のオーダーである。中性の分子がHe準安定種と衝突する

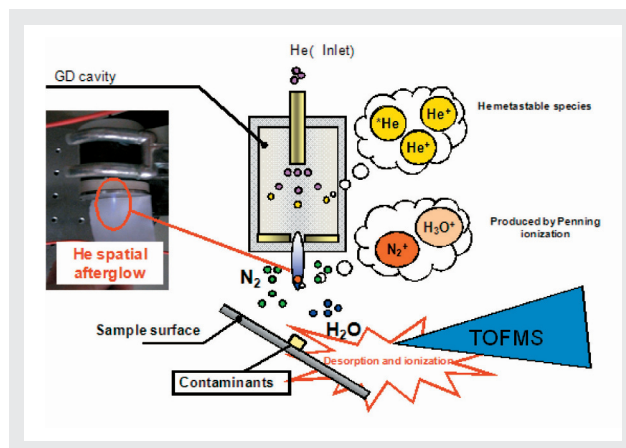


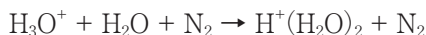
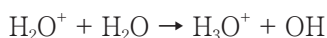
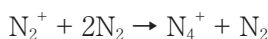
図2 半導体表面の直接分析のためのAP-GD-TOFMS法の図式表示とAP-GDの写真

とその後が続いて必ずペニング電離が起り得る。

2種類のペニング電離プロセスが特に大きな衝突断面積を持ち、もっとも起りやすい。



明らかに、He*は窒素リッチな環境(大気中など)で長くは存在せずに、速やかに等量のN₂⁺を生成する。これらの反応で重要なことは、これら反応生成物が試料表面で相互作用を起こす反応剤イオンの発生を可能とすることである^[4]。



この反応スキームは、すべて現在のAPCIソースの核心であり、それはそのソースの定性的・定量的性能と深くリンクされている。このようなシステムでは、プロトンの移動が主要イオン化経路である^[5]。イオン化可能な検体物質の量、および検体のイオン化効率に対する他の試料種の影響は、発生した反応剤イオンの数に依存する。

この意味では、AP-GDsは他の化学イオン化技術(コロナ放電など)と比較して、ずっと多くの数の、またずっと幅広い種類の反応剤イオンを発生させることができる点で

優れていると言える^[6]。

反応剤イオンが表面との相互作用した後、試料表面の成分のソフト脱着・イオン化が起こる。検体イオンは次に質量分析計へと送られる。

なぜTOFMSか？

磁場二重収束型および四重極型の質量分析装置に特有の走査検出モードは、表面および超薄膜の分析には適していない。この制約は、多くの興味ある特徴をもつ時間飛行型(以下TOF)質量分析装置によって克服された。その特徴とは、(1)水素から高分子まで広い質量範囲での準同時検出、(2)比較的高い質量分解能、(3)低価格、(4)過渡イオン・シグナルを測定できる特有の高いスペクトル取得速度、などである。具体的には、本プロジェクトで、筆者らは、市場にあるTofwerk(スイス)製の直交・時間飛行型質量分析装置(TOFMS)を使用するが、これは検体イオンの分離・検出のための2つのマイクロチャンネルプレートを含む検出器を備えている。質量解像能力 m/dm は $^{63}\text{Cu}^+$ 同位元素に対しておよそ3500である。イオン抽出パルス速度は通常50 kHz(20 μs /質量スペクトル)で操作される。この取得速度で、すべての安定元素の最も重要な範囲をカバーする質量電荷比300 m/z までの検出が可能である。その上、このTOFMSは、陽イオンと陰イオンの両方とも検出することができ、このことは例えばアルカリ(すなわち Na^+ , K^+)とハロゲン(すなわち F^- , O^-)の検出を可能とする^[7]。その上、検出器の機器構成は、8桁のハイダイナミック値を提供する。かくして、大量の、少量の、および微量のイオンのシグナルを同時に検出することができる。

AP-GD-TOFMS技術の利点は、分析する試料を放電箱に導入する必要がないことである。結果として、この系はHe AP-GDを支えるプロセスを変更することになる可能性のある化合物の存在を避けることができる。また、短長期間の不安定性、メモリーへの悪影響、およびその他困難を及ぼすかも知れない物質の電極や放電箱の内壁への析出を避けることができる。

一次的結果

筆者らの提案の目的を成功させる第一ステップは、AP-GD装置設計の最適化、そのTOFMSへの接続、および

AP-GD・分析すべき試料・MS間の相対配置である(図3参照)^[3]。

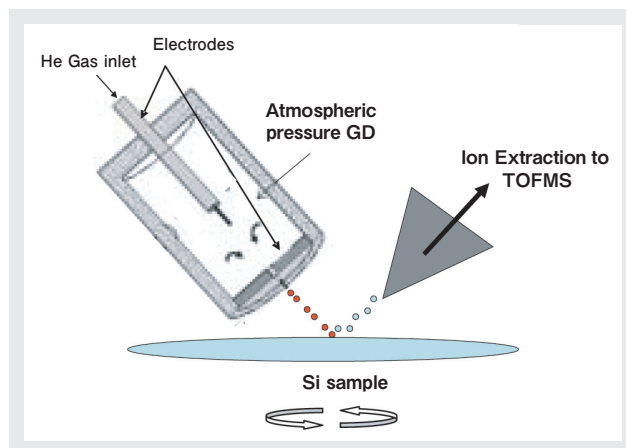


図3 AP-GD・試料・MS入口間の最適化を要する相対配置

電極にdc(直流), rf(無線周波数), パルスrf, およびパルスdcの電力を適用してAP-GDの分析性能を調べた。その他の最適化を要するパラメータは以下の通りである: 電極材料(銅, 鋼, タングステンなど), 電極間距離, イオン取り出し孔の径, ガス取り口位置, 流量, GD空洞の寸法。

AP-GDの評価に関する一次研究は、発光分光法(OES)を用いて現在実施中である。2つの光学レンズと分光計に接続する光ファイバーから成る実験装置の概略図と写真を図4に示す。この機器配置を用いて、 He^* と反応剤イオン種の時間的空間的分布を測定するために、AP-GD中で発生した励起種からの放射スペクトルを得ることができる。この実験装置は、準安定種と反応剤種の空間的分布に関する情報を得るために、AP-GDに対して軸上に、またはそれに対して直交に設置することができる。

AP-GD-OES法を用いて得た、異なる印加電圧下での発光強度(391 nmおよび587 nm)を図5に示す。391 nmの窒素のバンドの発光強度は、印加電圧が1100 Vを超えると急激に増加し、一方、同じ値の印荷圧力の下で、587 nmのヘリウム線の発光強度は減少したことを示す。この影響は、He種とのペニング衝突を通じて N_2^+ が生成することに関係するものと考えられる。より詳細な情報を得るために、異なる操作条件下でさらに必要な研究を実施中である。

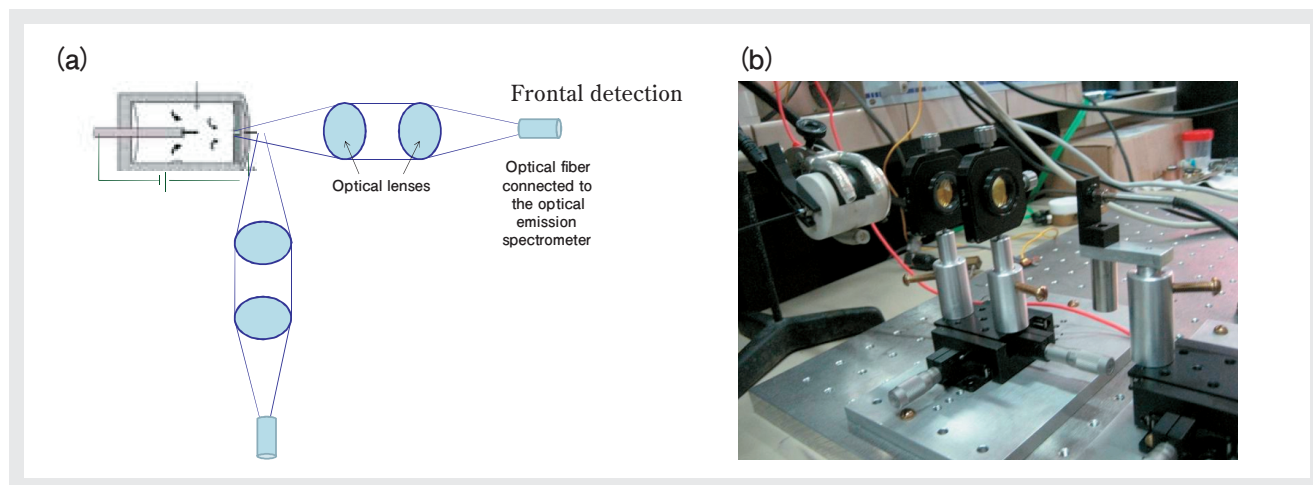


図4：(a) プラズマ残光領域に沿った励起種の空間分布の研究を可能とする前方検出モード(内部プラズマからの放射)と側方検出モードを示すAP-GD-OES法の概略図 (b) 側方検出モードの配置における実験装置の写真

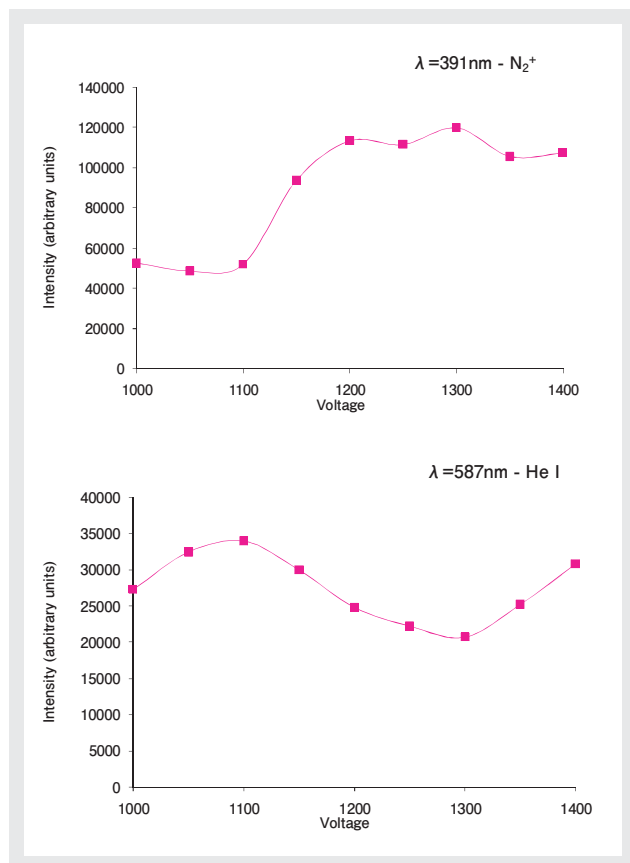


図5 異なる印加電圧(直流)をAP-GD電極に与え、AP-GD-OES法を用いて得た N_2^+ (391 nm)とHe(587 nm)からの発光強度の変動

おわりに

大気圧グロー放電(AP-GD)はHeの準安定種の流れを発生させることができる素晴らしいソースであり、その流れは放電箱の外部に移動され、大気成分(N_2 および H_2O)と相互作用し、試料表面分析のための反応剤イオン(N_2^+ , H_3O^+ など)を生成する。

発光分析計と組み合わせたAP-GDは現在研究中であり、残光領域にある励起種の分布の特性を明らかにすると、操作条件を最適化することを目標としている。

次の段階で、AP-GDはSi試料に向けられ、迅速な直交・飛行時間型質量分析装置(TOFMS)と合体され、これは陽イオンと陰イオンの迅速な質量捕捉速度を可能とする。反応剤イオンはシリコン表面の汚染物質(例えば、ワックス、オイル、金属イオンなど)と相互作用し、これら汚染物質のおだやかな脱着とイオン化をもたらす。それらの元素及び分子のイオンは次に分離と検出のためのTOFMSへと移動される。

謝辞

筆者は、Nerea Bordel博士(Oviedo大学・物理学部)研究グループとAlfredo Sanz-Medel教授(Oviedo大学・物理化学分析化学学部)の研究グループのメンバーからのすべての支援に感謝します。加えて筆者は、Horiba Jobin Yvon(Agnes Tempez博士とPatrick Chapon氏)およびシリコン工業のパ

トナー (Ferroatlantica S.L.およびPevafersa S.A.)からのすべての支援に感謝します。また、欧州社会基金からの共同出資によるスペイン教育科学省の「Ramon y Cajal」研究プログラムからの資金援助に深く感謝します。本研究の費用の一部にはFICYTプロジェクト(ref. IB08-139)からの助成を受けました。

参考文献

- [1] J. Pisonero, B. Fernández, R. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel, Trends Anal. Chem., 2006, 25, 11-18.
- [2] M.C. Jecklin, G. Gamez, D. Touboul and R. Zenobi, Rapid Commun. Mass Spectrom. 2008; 22: 2791-2798.
- [3] F.J. Andrade, J.T. Shelley, W.C. Wetzel, M.R. Webb, G. Gamez, S. J. Ray, and G. M. Hieftje, Anal. Chem., 2008, 80 (8), 2646.
- [4] H. Kambara, Y. Mitsui, I. Kanomata, Anal. Chem., 1979, 51, 1447-1452.
- [5] A. P. Bruins, Trends Anal. Chem., 1994, 13, 81-90.
- [6] R. K. Marcus, J. A. C. Broekaert, *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*, Wiley: New York, 2003.
- [7] S. Canulescu, J. Whitby, K. Fuhrer, M. Hohl, et al., J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24, 178-180



Jorge Pisonero

Assistant Professor and "Ramon y Cajal"
Researcher at university of oviedo.