

◎赤字の解答番号が正解

◎解答番号の右の（基礎**／技術**／分析法各論**）は、関連問題

問1 半導体表面に関する次の文章中の (a)～(e) に入れる語句として適切な組合せを下の 1～5 の中から選びなさい。

最新の精密表面加工製品の代表的な半導体素子の設計分野では、(a) 以下の微細・多層薄膜化に伴い、有機汚染による (b) 低下の問題が発生している。その有機汚染の現象は、各種表面分析装置によって解析されているが、雰囲気やプラスチック材からの有機物が、対象表面への (c) によって結果に影響を与える可能性があるため、正確に有機物の (c) 挙動を評価することが重要である。(d) や分析室の構造材などもその発生源の一つである。

- | | | | |
|--------------------------|-------------|---------|----------|
| 1. (a) 1 μm , | (b) 絶縁性, | (c) 蒸着, | (d) 分析装置 |
| 2. (a) 1 μm , | (b) 絶縁性, | (c) 吸着, | (d) 分析装置 |
| 3. (a) 1 μm , | (b) 歩留・信頼性, | (c) 蒸着, | (d) 分析法 |
| 4. (a) 100 nm, | (b) 歩留・信頼性, | (c) 吸着, | (d) 分析装置 |
| 5. (a) 100 nm, | (b) 歩留・信頼性, | (c) 蒸着, | (d) 分析法 |

解説：(分析法各論 1) 解答 4

最新の精密表面加工製品の代表的な半導体素子の設計分野では、100 nm 以下の微細・多層薄膜化に伴い、有機汚染による歩留・信頼性低下の問題が発生している。その有機汚染の現象は、各種表面分析装置によって解析されているが、雰囲気やプラスチック材からの有機物が、対象表面への吸着によって結果に影響を与える可能性があるため、正確に有機物の吸着挙動を評価することが重要である。雰囲気から表面への吸着、その発生源の一つとして、分析装置および分析室の構造材などが挙げられる。

問2 走査電子顕微鏡 (SEM) について適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 鏡体部は電子銃、集束レンズ、対物レンズで構成され、輝度の高い走査電子プローブを作る。
- (b) SEM の装置は大きく分けて鏡体部（光学レンズ系）、試料室、質量分析計、像制御部（ディスプレイ系）で構成される。
- (c) 試料は XY 軸移動、回転、傾斜機構を備えた試料台に装着される。導電性のない試料でも、前処理なしで高加速電圧での超高分解能が得られる。
- (d) 鏡体部、試料室、試料交換室は 10^{-3} Pa 程度に排気されているが、電界放射 SEM

(FESEM) の場合には電子銃部のみ 10^{-8} Pa 台の超高真空に保つ必要がある。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (a) (b), 4. (a) (d), 5. (c) (d)

解説：(分析法各論 2) 解答 4

準備中

問 3 15 kV で加速された電子線が物質に入射したときに生じる現象について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 二次電子として観測されるものはすべて原子の内殻に束縛されていた電子が放出されたものである。
- (b) 表面から数 μm 以内にある原子が入射電子によりイオン化されて特性 X 線を放出する。
- (c) 入射電子はエネルギーを失いながら物質中に数 10 nm まで侵入して停止する。
- (d) 反射電子は主に表面近くの原子により散乱された電子から成っている。

1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (a) (d), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

解説：(分析法各論 3) 解答 4

分析法各論 5 の解説を参照。

問 4 走査電子顕微鏡 (SEM) に関する次の説明のうち適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) SEM 像の分解能は電子線のエネルギー分布による色収差、電子レンズの近軸からはずれた電子線による球面収差、および、電子レンズの非対称性などによる非点収差などが影響する。このうち非点収差は装置の操作時に補正可能である。
- (b) 二次電子放出率は入射電子線の加速電圧で数 100 V～1 kV で最大である。
- (c) 入射電子が絶縁体試料中に蓄積されて試料が帯電し SEM 画像に異常を生じるが、加速電圧を下げる、表面を傾けることなどにより二次電子放出率を大きくしてこれを避けることができる場合がある。
- (d) 二次電子像からわかることは、定量的な元素組成と表面の凹凸である。
- (e) 反射電子は表面から数 nm の領域で散乱されるので、埋もれた構造を見ることはできない。また反射電子の量は試料表面が平坦な場合、構成元素の原子番号に反比例する。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

準備中

問 5 電子線マイクロアナライザー (EPMA) について不適切な記述はどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 元素の定量分析が可能である。
2. **すべての元素の定性分析が可能である。**
3. 放出された X 線のスペクトルにより組成分析が可能である。
4. 数 100 nm～数 μm 領域の組成分析が可能である。
5. 測定に利用される X 線は特性 X 線である。

細く絞られた電子ビームを固体試料 (生体を含む) に照射し、発生する X 線 (特性 X 線を利用) をはじめ反射電子, 吸収電子, 二次電子, 光などの信号を用いて微小部の観察, 組成分析, 状態分析を行う。何が, 何処に, どのように結合して, どれだけ存在するのかを明らかにする。非常に広い応用分野と実績を有し, 数多くあるマイクロアナライザーの中で最も信頼できる標準装置の位置にある。なお, 類似の装置に走査電子顕微鏡 (SEM) にエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) を取り付けた装置 (SEM-EDS) があるが, EPMA は波長分散型 X 線分光器 (WDS) を搭載しており, 機能・性能が異なり区別している。一般的に EPMA の試料室は真空に保たれており, 真空排気にはターボ分子ポンプやディフージョンポンプが使用されている。

最も重要な信号である特性 X 線は, 内殻電子をイオン化するのに十分なエネルギーの電子を固体表面に照射したときに, 内殻準位にホールが生成され, このホールにエネルギーの高い上の準位の電子が落ち, 準位間の結合エネルギー差に等しいエネルギーを持って発生する。この X 線の波長 (エネルギー) と X 線光量子の数を測定することにより, また, 入射電子を細いビームにすることにより, 微小領域の組成分析ができる。入射ビームあるいは試料ステージの走査により組成分布も得られる。

特徴 (分析法各論 5, 105, 107)

- ☆ 0.1～1 μm 領域の組成分析が可能である。
- ☆ 10 μm ～20 cm 領域の組成分布が分かる。
- ☆ Be より原子番号の大きい元素が定量性よく分析できる。
- ☆ 検出限度濃度は, 元素・試料状態によって異なるが, 一部の例外を除いて 0.01～0.0001 wt である。
- ☆ 特性 X 線の波長から, 化学結合状態の情報もある程度得られる。
- ☆ 全ての固体試料が分析でき, 装置も分析技術も良く発達しており信頼性の高い分析法である。

装置構成 (分析法各論 106)

装置は電子銃, 試料ステージ, 光学顕微鏡, X 線分光検出器, 電子線検出器, 真空排気系, および制御, データ処理部から構成される。電子銃は電圧, 電流, ビーム径が任意に設定でき

(およそ 1~30 kV, 5 pA~10 μ A, 5 nm~300 μ m), 二次元走査もできる. 試料ステージは 10~200 mm の可動範囲をもち μ m の位置精度を有している. XYZ のほかに回転や傾斜機能のある装置もある. 試料の観察, 分析位置の決定, X 線分光器の焦点合わせには, 光学顕微鏡を用い, 分析中も常時観察できるように工夫されている. X 線分光検出器は, わん曲単結晶や人工積層膜, および比例計数管を用いて非常に高精度に分光検出する. 4~5 種の分光結晶で波長走査し Be 以上の全元素をカバーする. また電子検出器は, 二次電子, 反射電子を検出し走査電子顕微鏡としての能力を持っており, これらの走査像と対応した元素分析ができる.

EPMA による定量分析 (分析法各論 6, 19, 107)

EPMA の定量分析は, 成分量が既知の標準試料と未知試料 (分析試料) の X 線強度比を利用して行う. ただし実測定値には種々の要因による影響で比例関係が成立しない場合があり, 未知試料の重量濃度はその要因を加味した補正係数を掛けて求める. その定量補正には ZAF 補正が最もよく利用され, つぎの効果を補正する.

Z (原子番号効果): 入射電子エネルギーが一定でも物質の平均原子番号の違いにより電子線の侵入領域は異なり, X 線の発生寄与率が異なる.

A (吸収効果): 物質内部で発生した X 線が物質から脱出するまでに吸収を受ける度合いは, 発生深さ以外にも構成元素によって異なる.

F (蛍光励起効果): 物質から発生する X 線は, 入射電子により励起されたもの以外に, 他の構成元素の X 線により二次的に励起されるものも含まれ, その蛍光励起量が異なる.

波長分散型 X 線分光器 (WDS) (分析法各論 106)

WDS では 4~5 種の分光結晶 (わん曲単結晶や人工積層膜など) により特性 X 線がブラッグ反射され検出器で計測される. 検出器はガス比例計数管が使用されているが X 線が入射する検出器窓にはベリリウム膜と軽元素用に高分子膜が使用されている.

エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) (分析法各論 19, 110)

EDS に用いられている X 線検出器は, シリコン単結晶に微量のリチウムをドーピングした半導体検出器 (SSD) である. この検出器は, X 線が入射するとその X 線のエネルギーに比例した電荷を発生させる. この電荷は電界効果型トランジスタ (FET) で蓄積され, 電荷量に比例した波高値をもつパルス電圧に変換される. これをマルチチャンネルアナライザー (MCA) で波高値ごとのパルス数として計測し表示する. これにより横軸に X 線エネルギー, 縦軸に X 線フォトン数をとったスペクトルができる.

問 6 電子線マイクロアナライザー (EPMA) について適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 結晶モノクロメータにより X 線を分光する波長分散型と半導体検出器によりエネルギー分析を行うエネルギー分散型の EPMA がある.
- (b) 入射電子エネルギーを高くすると X 線発生領域とイオン化断面積がともに単調に増加するため, 検出される X 線強度も単調に増加する.

(c) 入射電子線の侵入深さは近似的に電子線エネルギーの約 1.7 乗に比例し、試料の密度と平均原子番号に反比例する。

(d) 試料内部で発生した X 線は、表面から脱出するまでに吸収を受け、その結果蛍光 X 線が発生するので吸収補正と原子番号補正を行う必要がある。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (b) (c) (d), 4. (a) (c), 5. (b) (d)

解説：(分析法各論 6) 解答 4 (分析法各論 6, 7, 105, 106)

分析法各論 5 の解説を参照。

●入射電子線の侵入領域と X 線の発生領域：物質に入射した電子は原子との衝突を繰り返し、方向を変えながら物質内で散乱する。散乱を繰り返すうちにエネルギーを失って吸収されてしまうが、この行程（侵入領域）は入射電子のエネルギーや物質の密度によって異なり一般的には軽元素ほど深く侵入する。

侵入深さ(R_s)は実効値として次式で求められる。

$$R_s = (A \cdot V^{1.7}) / (40 \cdot \rho Z)$$

A: 平均原子量 ρ : 平均密度 Z: 平均原子番号 V: 入射電子エネルギー（加速電圧）

一方、入射電子により励起された特性 X 線の発生深さは次式で求められ、各物質内における入射電子の侵入行程や X 線発生領域は最近ではコンピュータを利用して簡単にシミュレーションできるようになっている。

$$R_s = (A \cdot (V^{1.7} - V_E^{1.7})) / (40 \cdot \rho Z)$$

ここで V_E は最小励起電圧を示す

●入射電子エネルギー（加速電圧）と X 線強度；試料内で発生する X 線は入射電子エネルギーが高くなるに従い単調に増加する。これは入射電子のエネルギーが高いほど励起が促進されるため、この点から見ると加速電圧が高いほど X 線強度は大きくなり分析上有利に見える。しかし実際には入射電子エネルギーが高くなると入射電子の試料内への侵入が深くなり、X 線の発生領域も深くなる。その結果 X 線が試料表面から脱出するまでの過程で試料自身による吸収を受け、計測される X 線強度は加速電圧に対し単調に増加しない場合があり、ある加速電圧で極大値を示すことがある。

問 7 電子線マイクロアナライザー（EPMA）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

(a) 軽元素を分析する場合、入射電子エネルギーを高くするとイオン化断面積が小さくなる。

(b) 発生する X 線の波長が原子の結合状態によって変化するため、状態分析に利用されることもある。

(c) 半定量分析には成分量が分かっている標準試料を必ず必要とする。

(d) 入射電子線を走査していくつかの元素の特性 X 線を測定することにより、元素分布

を表示することができる。

(e) EPMA で得られる成分元素濃度はモル濃度であるが、容易に重量濃度に変換できるので重量濃度で表示されることもある。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 7) 解答 1 (分析法各論 1 0 7)

分析法各論 5, 6 の解説を参照。

分析法各論 5 の解説を一部引用。

★半定量分析；定性分析チャートから未知試料の含有量を算出する分析方法。純物質等のライブラリーを用いて全成分の定量結果を算出する。

★0.1～1 μm 領域の組成分析が可能である。

★10 μm～20 cm 領域の組成分布が分かる。

★Be より原子番号の大きい元素が定量性よく分析できる。

★検出限度濃度は、元素・試料状態によって異なるが、一部の例外を除いて 0.01～0.0001wt である。

★特性 X 線の波長から、化学結合状態の情報もある程度得られる。

★全ての固体試料が分析でき、装置も分析技術も良く発達しており信頼性の高い分析法である。

問 8 下記の手法のうち、電子の回折現象を用いる分析手法だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 電子線マイクロアナライザー (EPMA), (b) 電子エネルギー損失分光法 (EELS),
(c) 低速電子回折法 (LEED), (d) 反射高速電子回折法 (RHEED),
(e) 透過電子顕微鏡 (TEM), (f) 走査電子顕微鏡 (SEM),

1. (a) (b) (c) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (f) (g), 4. (c) (d) (e), 5. (c) (d) (e) (f)

解説：(分析法各論 8) 解答 4 (基礎 6 1)

●EPM：分析法各論 5 の解説を参照。

●EELS：電子エネルギー損失分光法では、単色化した電子線を試料に照射し、反射・透過した電子線のエネルギーを測定する。電子線照射によってプラズモンやフォノンを励起するので、その分だけエネルギーを損失するため、その分散関係などを調べられる。

●LEED, RHEED：電子線を試料に照射して、結晶構造の周期性によって散乱・回折された電子線の強度の散乱角度依存性を測定して原子配列を解析する。

●TEM：試料を透過・回折した電子線による回折パターンの観察を行う。また、実像にも電子回折に起因するコントラストが現れる。

●SEM：回折現象はほとんど効かない。

問 9 電子の波長は相対論的補正を考慮しない場合、 $\lambda=(h^2/2meV)^{1/2}$ で表される。ここで h はプランク定数 ($6.6\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$)、 m は電子の質量 ($9.1\times 10^{-31}\text{ kg}$)、 e は電子の電荷 ($1.6\times 10^{-19}\text{ C}$)、 V は加速電圧である。透過電子顕微鏡でよく使用される 100 kV の加速電圧における電子線の波長に近いものは次のどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 0.038 nm, 2. 0.012 nm, 3. 0.0054 nm, 4. 0.0038 nm, 5. 0.0012 nm

解説：(分析法各論 9) 解答 4 (基礎 6)

基礎 2 の解説を引用。

基礎 2 の解説を参照すると、波長 λ と質量 m およびエネルギー E の関係は

$$\lambda=(h^2/2mE)^{1/2}=(h^2/2meV)^{1/2}$$

である。プランク定数 h ($6.6\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$)、電子の質量 m ($9.1\times 10^{-31}\text{ kg}$)、電子の電荷 e ($1.6\times 10^{-19}\text{ C}$)、および加速電圧 V ($100\text{ kV}=10^5\text{ V}$) を用いて $\lambda=(h^2/2meV)^{1/2}\text{ nm}=(1.5/V)^{1/2}\text{ nm}=(1.5/10^5)^{1/2}\text{ nm}=3.8\times 10^{-3}\text{ nm}$ となる。

問 10 透過電子顕微鏡 (TEM) には、集束可動絞、対物可動絞、制限視野絞がある。それぞれの絞の役割について適切な記述の組合せは下記のどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 対物可動絞は、対物レンズの後焦点面にあり試料の透過ビームを選択すると暗視野像が、散乱・回折した電子ビームを選択すると明視野像が得られる。
 (b) 集束可動絞の孔径を小さくすると平行かつ干渉性の良い電子ビームを得ることができる。
 (c) 制限視野絞は、試料の視野領域を選択してその領域からの電子回折図形を得る役割を持つ。
 (d) 集束可動絞は入射する電子線の集束角を変える役割を持ち、孔径を小さくすることにより試料の微小部分に電子ビームを集中させることができる。
 (e) 対物可動絞により複数の透過あるいは回折電子ビームを選択すると、電子ビームの干渉により格子像を観測することが可能となる。

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 10) 解答 5

準備中。

問 11 電子顕微鏡について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 走査透過電子顕微鏡は電子銃と磁気レンズからなり、レンズ系は集束レンズ (照射用対物レンズ) および試料透過後の対物レンズからなっている。
 (b) 走査透過電子顕微鏡は電子銃と磁気レンズからなり、レンズ系は集束レンズ (照射用対物レンズ) のみからなる。

- (c) 磁気レンズでは像は回転する.
- (d) 磁気レンズでは像の回転はない.
- (e) 通常の市販の透過電子顕微鏡は電子銃と磁気レンズからなり，レンズ系は集束レンズと対物レンズおよび投影レンズを使用し，中間レンズは使っていない.
- (f) 通常の市販の透過電子顕微鏡は電子銃と磁気レンズからなり，レンズ系は集束レンズ，対物レンズ，中間レンズ，および投影レンズを使っている.

1. (a) (d) (e), 2. (a) (d) (f), 3. (b) (c) (e), 4. (b) (d) (f), 5. (b) (c) (f)

解説：(分析法各論 1 1) 解答 5

準備中.

問 1 2 通常の透過電子顕微鏡において，高い空間分解能を得るために必要とされる条件の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 集束レンズの収差を小さくする.
- (b) 投影レンズの収差を小さくする.
- (c) 電子源から放出される電子のエネルギー分布を小さくする.
- (d) 電子銃に用いる電子源の面積を小さくする.
- (e) 対物レンズの収差を小さくする.

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 2) 解答 5

準備中.

問 1 3 電子顕微鏡におけるフラウンホーファー回折図形について適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 中間レンズの焦点を対物レンズの後焦点面に合わせて回折図形を得る.
- (b) 回折図形は物体の 0 倍の像である.
- (c) 中間レンズの焦点を対物レンズの像面に合わせて回折図形を得る.
- (d) 回折図形は物体の倍率無限大の像である.
- (e) 透過電子顕微鏡では中間レンズで倍率を変化させて回折図形を得る.

1. (a) (b), 2. (c) (d), 3. (a) (b) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 1 3) 解答 3

準備中.

問 1 4 通常の透過電子顕微鏡 (TEM) の制限視野回折について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 制限視野絞りは対物レンズの結像面に置く.
- (b) 制限視野絞りは中間レンズの結像面に置く.
- (c) 制限視野回折では, 回折図形の反射指数の方向と視野内の結晶方位の方向は一致する.
- (d) 制限視野回折では, 回折図形の反射指数の方向と視野内の結晶方位の方向は一致しない.
- (e) 制限視野回折ではレンズの収差の影響で制限領域外からの回折図形が混在する.
- (f) 制限視野回折ではレンズの収差の影響はない.

1. (a) (c) (e), 2. (a) (d) (e), 3. (a) (d) (f), 4. (b) (c) (f), 5. (b) (d) (f)

解説 : (分析法各論 1 4) 解答 2

準備中.

問 1 5 走査透過電子顕微鏡について, 適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 空間分解能是集束レンズ (照射用対物レンズ) の収差が小さいほど良い.
- (b) 空間分解能是集束レンズ (照射用対物レンズ) の収差にはよらない.
- (c) 電子銃から放出される電子のエネルギー幅は空間分解能に影響しない.
- (d) 電子銃から放出される電子のエネルギー幅は空間分解能に影響する.
- (e) 電子源の面積が小さいほど空間分解能は高くなる.
- (f) 空間分解能は電子源の面積にはよらない.

1. (a) (c) (e), 2. (a) (c) (f), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (d) (e), 5. (b) (d) (f)

解説 : (分析法各論 1 5) 解答 3

準備中.

問 1 6 透過電子顕微鏡の対物レンズの収差について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 加速電圧の変動は球面収差の原因となる.
- (b) 球面収差は対物絞りの孔径を大きくするほど大きくなる.

(c) 絞りの汚れは対物レンズの収差の原因にはならない。

(d) 球面収差は電子顕微鏡の分解能に大きな影響を与える。

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (a) (d), 5. (a) (c)

解説：(分析法各論 1 6) 解答 3 (技術 3 6)
準備中。

問 1 7 次の文章中の (a)~(f) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

結晶性試料に電子が入射すると、(a) 現象によって特定の方向に強く曲げられる電子がある。この電子が対物絞りでカットされて生じるのは (b) コントラストである。(c) 薄膜を 1 万倍程度で撮影した像においては、このコントラストが支配的である。試料をまっすぐに通過した電子波と試料で曲げられた電子波が対物絞りを通過した後に (d) する結果生じるのが (e) コントラストである。(f) 像のコントラストはこの典型的な例である。

1. (a) 回折, (b) 散乱, (c) アモルファス, (d) 散乱, (e) 透過, (f) 暗視野
2. (a) 干渉, (b) 位相, (c) 金属, (d) 回折, (e) 回折, (f) 明視野
3. (a) 透過, (b) 透過, (c) 絶縁体, (d) 干渉, (e) 回折, (f) 結晶格子
4. (a) 回折, (b) 回折, (c) 金属, (d) 干渉, (e) 位相, (f) 結晶格子
5. (a) 散乱, (b) 位相, (c) 金属, (d) 回折, (e) 散乱, (f) 結晶格子

解説：(分析法各論 1 7) 解答 4 (技術 3 7)

結晶性試料に電子波が照射されると、図 1 に示すように、結晶格子が回折格子のはたらきをして波の回折が起きる。個々の原子によって散乱されて生じる球面波が重なって干渉し、特定の方向に強い波が生じることを回折という。定性的にはホイヘンスの原理で理解できる。図のように回折波の進む方向を 2θ とし、結晶の格子定数を d とすると、Bragg の公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ (n は整数, λ は電子波の波長) が成り立つ。 $n = 0$ の波は特に透過波と言われ、結晶性に依らず必ず生じる。

これら透過波と回折波をレンズに入れると、図 2 に示すように、後焦点面 (レン

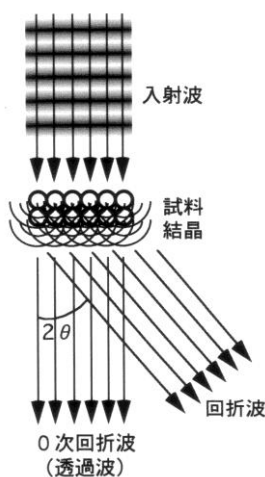


図 1. 結晶性試料による電子波の回折

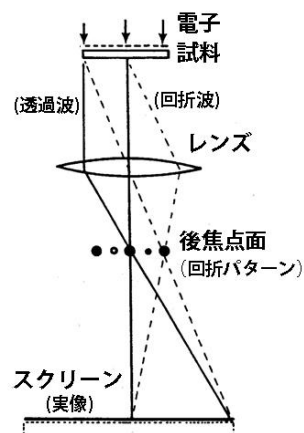


図 2. レンズによる回折パターンと実像の形成

ズから焦点距離だけ離れた位置)に回折パターンが形成され、その後ろの像面(スクリーン)に実像が結ばれる。図2からわかるように、回折パターンの中心の点(00 スポット)は透過波からできており、回折波はそれぞれの回折スポットを形成している。透過波と回折波が像面上で重なって干渉パターンができるが、それが実像に他ならない。

後焦点面に絞り(アパーチャー、対物絞りと呼ばれる)を入れて特定の回折スポットだけを選択(または除去)すると、実像において、その回折波を生じた箇所が明るく(暗く)なるので、微粒子などの局所的な結晶構造などを同定できる。このようにして作ったコントラストを回折コントラストという。透過波だけを絞りで選んで回折波を除いて結像させたものを明視野像という。絞りの位置をずらして特定の回折スポットのみで結像させた場合を暗視野像といい、特定の結晶を観察したり、格子欠陥の解析に用いたりする。

図3はスチールのなかの転位の TEM 像である。転位近傍で格子が歪み Bragg 回折条件が少しずれるために、その回折波をつかった暗視野像では線状に暗く観察される。回折コントラストの例である。

結晶試料の1つの格子面からの回折波と透過波との2つの波だけを対物絞りで選んで実像を得ると、像面ではそれら2つの波の干渉縞となり、それは格子の面間隔に対応した像となっており、格子縞と呼ばれる。また、多数の回折波を取り込んで結像させると結晶格子の単位格子内の原子配列を示す高分解能像が得られるが、それは結晶格子像と呼ばれる。ただし、焦点ずれによって像が変わるので、原子配列の直接的な像とは限らない。このような回折波との干渉による像のコントラストを一般に位相コントラスト呼ぶ。

図4は、直径30 nm程度のPd微粒子の高分解能TEM像である。よく見ると細かな格子状の模様が見えるが、これが結晶格子像である。



図3. スチールのなかの転位の TEM 像. Wikimedia Commons (Wikityke at the English language Wikipedia)より転載.

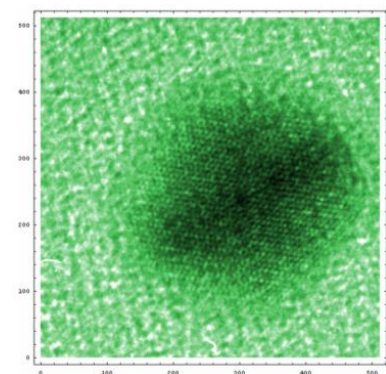


図4. Pd 多重双晶粒子の TEM 像. Wikimedia Commons (P. Fraundorf)から転載.

問18 金属試料を透過電子顕微鏡観察するときに電子照射損傷を少なくするために有効な方法に関する適切な記述の組合せはどれか。次の1~5の番号で答えなさい。

- (a) 加速電圧を低くする。
- (b) 電子線を収束して像を明るくする。
- (c) 試料の厚さをできるだけ薄くする。
- (d) 小さな孔径の集束絞りをを用いる。

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (a) (d), 5. (a) (c)

解説：(分析法各論 1 8) 解答 4 (技術 3 8)
準備中.

問 1 9 エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1 ~5 の番号で答えなさい.

- (a) X線の蛍光励起の補正を必要とする.
- (b) 同時に多数の元素の分析が可能である.
- (c) Si単結晶に微量のLiをドーピングした半導体検出器では, 検出器の冷却が必要である.
- (d) 波長分散型 X 線分光法 (WDS) に比べてエネルギー分解能が高い.

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (a) (d), 5. (a) (c)

解説：(分析法各論 1 9) 解答 2 (技術 2 9)

分析法各論 5 および分析法各論 1 9, 1 1 0 の解説を参照.

透過電子顕微鏡 (TEM) における EDS の定量分析: TEM の電子線の照射によって試料から励起された X 線を, エネルギー分散型分光器 (EDS) で測定することによって組成分析する. EDS では, 光子が, そのエネルギーに比例した電気パルスとして検出されるので, マルチチャンネルアナライザ (MCA) で波高値ごとのパルス数として計測して表示すれば, 横軸に X 線エネルギー, 縦軸に X 線光子数をとったスペクトルが一度に測定できる. この特徴が波長分散型分光器 (WDS) より優れている点である. TEM 観察に用いる薄膜資料では, 入射電子の資料中での拡散がバルク資料ほど大きくない. そのため, X 線の吸収や蛍光励起などいわゆる ZAF 補正を必要としない Cliff-Lorimer 法 (薄膜近似法) が提案されている.

シリコンドリフト検出器 (SDD): ベルチェ冷凍機 (異なる金属を結合し電圧をかけると, 接合点で熱の吸収, 放出が起こるベルチェ効果を利用) を用いたシリコン半導体 X 線検出器. 液体窒素冷却のシリコンリチウム半導体検出器に劣らないエネルギー分解能を有し, 高計数率測定が可能である. エネルギー分解能は WDS に劣る.

問 2 0 透過電子顕微鏡を用いた結晶材料の電子回折について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 回折スポットは対物レンズの後焦点面に形成される.
- (b) 回折スポットの位置は加速電圧を変えても変化しない.
- (c) 結晶格子面間隔が大きいほど回折スポットの間隔は小さくなる.
- (d) 回折現象は試料による電子の吸収によって生じる.

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (a) (d), 5. (a) (c)

解説：(分析法各論 2 0)

解答 5

(技術 3 9)

準備中.

問 2 1 電子エネルギー損失分光法 (EELS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 電子を試料に照射して電子エネルギーを損失したときに放出される光スペクトルを測定する.
- (b) 電子を試料に照射し, 透過あるいは反射電子のエネルギースペクトルを測定する.
- (c) 試料に入射した電子の内殻電子励起による損失エネルギーを知ることによって定性分析が出来る.
- (d) 原理的に結晶表面の分子振動を測定できない.
- (e) エネルギー E_p の電子が試料に入射し, E_1 のエネルギーを 1 回だけ損失したとすると $E_p - E_1$ のエネルギーが測定される.

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 2 1)

解答 5

EELS 原理 (分析法各論 2 1, 2 2, 2 3): 一定エネルギーに加速した電子を試料表面に入射させ, それが試料物質と相互作用を起した結果, ある特定のエネルギーを失って試料から戻ってくる電子のエネルギーを分析することによって, 物質の素励起に関する知見を得ることができる. 計測方法としては大きく分けて, 透過型と反射型の 2 種類がある. 透過型では, 高速電子線 (20~300 keV 程度) を入射させ, 薄い試料を透過する電子を分析する. 反射型では, 低速電子線 (1eV~10 KeV 程度) を入射させ, 表面付近で反射される電子を分析する.

特徴: 計測できる素励起には, ①吸着子の振動励起, ②フォノン励起, ③占有準位から非占有準位への電子の遷移 (価電子帯や内殻電子からの励起など), ④プラズモン励起, ⑤ポラリトン励起, などがある. 電子構造が反映されるので, ダイヤモンド膜とグラファイト膜のように同一の元素からなる試料でもスペクトルに差が出て状態分析が可能である. 収束電子線を用いれば, 100 nm 以下の微小部分の電子構造を調べることも可能である.

問 2 2 反射電子エネルギー損失分光法 (REELS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 装置は, 分析室, 電子銃を内蔵した電子エネルギー分析器とその制御電源, 検出部, データ処理部で構成される.
- (b) 電子構造を見るので, ダイヤモンド膜とグラファイト膜のように同一元素からなる試料ではスペクトルに明確な差が出ない.

- (c) 入射電子エネルギーを数 10 eV～2000 eV の範囲で変えることにより，表面第 1 層から数層の部分の電子構造の非破壊深さ方向解析ができる．
- (d) 収束電子線を用いれば，数 μm 以上の領域に限って電子構造を調べることが可能である．
- (e) ダングリングボンド準位など表面第 1 層に局在した電子準位や，吸着原子の電子準位など最表面の電子構造を知ることができる．

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2) 解答 3

分析法各論 2 1 の解説を参照．

ダングリングボンドは，基礎 2 1 の解説を参照．

問 2 3 電子エネルギー損失分光法 (EELS) は試料を透過した電子のエネルギーと強度を測定して試料の電子状態や励起原子とその近傍の局所構造に関する情報を得る方法である．試料に入射した電子ビームのうち透過 EELS の信号として利用されるものは次のどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 原子と衝突せずに試料を透過した電子
- (b) 試料中の原子によって弾性散乱を受けた電子
- (c) 試料中にプラズモンを励起してエネルギーを失った電子
- (d) 原子の内殻電子を励起してエネルギーを失った電子
- (e) 二次電子や連続 X 線を励起してエネルギーを失った電子

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (d) (e), 5. (b) (d)

解説：(分析法各論 2 3) 解答 3

分析法各論 2 1 の解説を参照．

問 2 4 走査トンネル顕微鏡 (STM) について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) STM 像は表面原子位置 (原子核の位置) の像である．
- (b) STM 像は表面の電子分布の像である．
- (c) 表面の電子状態を測定できる．
- (d) ほとんどあらゆる環境で測定できる．
- (e) 真空中でのみ測定可能である．

1. (a) (c) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (c) (e), 4. (a) (b) (e), 5. (a) (b) (d)

解説：(分析法各論 2 4)

解答 2

STM 探針と試料との間にトンネル電流が流れるのは、図 1 に示すように、それぞれの表面から染み出した電子雲同士が重なるためである。その重なり度合いが大きいほど、つまり間隔 d が小さいほどトンネル電流が大きくなるが、電子雲が濃いときにもトンネル電流は大きくなる。よって、STM 像での輝点は必ずしも突出した原子の位置を表すとは限らず、局所電子密度の高い地点を表す場合も多い。したがって、基本的には STM 像は試料表面での電子分布の像といえる。

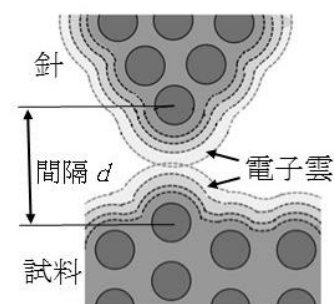


図 1.

また、探針と試料間に印加するバイアス電圧を変えると、トンネル電流に寄与するエネルギー状態を変えることができるので、いわゆる走査トンネル分光法という計測手法が可能となる。(詳しくは、「表面科学」誌 2015 年 4 月号 p. 212. を参照)。

STM 計測は、真空中だけでなく、大気中やさまざまな雰囲気ガス中、あるいは水中や溶液中でも可能である。この点が電子顕微鏡と異なる特徴である。それは、探針先端と試料表面との間のトンネルギャップが 1 nm 程度と極めて小さいので、気体分子や液体分子がそこに入り込むことができないので、周りの環境にかく乱されずにトンネル電流を計測できるからである。

問 2 5 原子間力顕微鏡 (AFM) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) ほとんど全ての固体表面の測定が可能である。
- (b) 探針は表面に接触させなければならない。
- (c) AFM 像は表面原子位置 (原子核の位置) の像である。
- (d) ほとんど全ての環境で測定が可能である。
- (e) AFM は表面の凹凸を観測できる。

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 25)

解答 3

分析法各論 2 6 の解説を参照。

問 2 6 原子間力顕微鏡 (AFM) に関する次の説明文の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

接近する 2 つの物体間には必ず力がはたらくため、板ばね状のカンチレバーの先端にある探針を試料表面に近づけると、カンチレバーは探針-試料間の力によって (a) の場合には試料方向に、(b) ではその反対方向に曲がる。カンチレバーの (c) は通常既知なので、

この微小な曲がり（変位）を測定することによって、探針－試料間に働く局所的な力を知ることができる。この力を測定しながら試料（あるいは探針）を二次元走査することで、試料表面の相互作用力分布の二次元像が得られる。また、この力の信号を一定にするように試料の z 方向の位置を帰還制御しながら試料を走査し、各点での試料の（ d ）を記録することで、表面の三次元的な微細形状像も得ることができる。この原子間力顕微鏡（AFM）は、動作環境に対する制約は少なく、空气中、真空中、（ e ）等での測定が可能である。

- | | | | | |
|------------|---------|-----------|----------|---------|
| 1. (a) 斥力, | (b) 引力, | (c) 熱伝導率, | (d) 振動数, | (e) 液体中 |
| 2. (a) 引力, | (b) 斥力, | (c) 弾性定数, | (d) 移動量, | (e) 液体中 |
| 3. (a) 引力, | (b) 斥力, | (c) 弾性定数, | (d) 振動数, | (e) 液体中 |
| 4. (a) 斥力, | (b) 引力, | (c) 弾性定数, | (d) 振動数, | (e) 固体中 |
| 5. (a) 斥力, | (b) 引力, | (c) 熱伝導率, | (d) 移動量, | (e) 固体中 |

解説：（分析法各論 2 6） 解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 2 7 走査トンネル顕微鏡（STM）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 凹凸情報と共に分光情報も得られる表面構造観察法である。
- (b) 表面観察だけでなく、原子・分子操作・表面改質などの手段ともなる。
- (c) 干渉像のため、試料に周期性があるときに高い感度で観察できる。
- (d) 装置は非常に大型、高価であり、他の表面分析手法との複合化が難しい。
- (e) 超高真空中、空气中、液体中、超低温、室温、高温で動作しうるため、試料に適した環境のもとで観察できる。

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：（分析法各論 2 7） 解答 1

分析法各論 2 4 の解説を参照。

問 2 8 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

原子間力顕微鏡（AFM）のカンチレバーは、通常、（ a ）から微細加工技術で作られる。そのため、カンチレバー先端の突起の材料は、通常、（ b ）から出来ている。しかし、（ c ）で作製された探針もある。また、（ d ）探針のような（ e ）測定などの様々な用途に合わせた特殊な材料をコートした探針もある。

1. (a) ガラス, (b) ガラス, (c) ダイヤモンド, (d) PtIr, (e) 導電性
2. (a) シリコンウェハー, (b) シリコン, (c) ガラス, (d) 水晶, (e) 熱伝導
3. (a) 水晶, (b) 水晶, (c) 窒化ガリウム, (d) 磁性薄膜, (e) 磁気力
4. (a) シリコンウェハー, (b) シリコン, (c) シリコンナイトライド, (d) 水晶, (e) 熱伝導
5. (a) シリコンウェハー, (b) シリコン, (c) シリコンナイトライド, (d) 磁性薄膜, (e) 磁気力

解説：(分析法各論 2 8) 解答 5 (技術 4 2)

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 2 9 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

アスペクト比が大きい溝を原子間力顕微鏡 (AFM) で測定する場合は, 長さ と 直径 の比が (a) 探針を持つ特殊なカンチレバーや探針先端に (b) を付けたカンチレバーなどが使われる. また, (c) 引力領域で原子分解能を得る場合は, (d) 力を減らすように先端曲率半径が (e) 以下の鋭く尖らす処理を行った探針が使われる.

1. (a) 小さい, (b) 金薄膜, (c) 強い, (d) 短距離, (e) 数 10 nm
2. (a) 小さい, (b) カーボンナノチューブ, (c) 微弱な, (d) 短距離, (e) 数 nm
3. (a) 小さい, (b) 金薄膜, (c) 強い, (d) 長距離, (e) 数 nm
4. (a) 大きい, (b) カーボンナノチューブ, (c) 微弱な, (d) 長距離, (e) 数 nm
5. (a) 大きい, (b) カーボンナノチューブ, (c) 微弱な, (d) 短距離, (e) 数 10 nm

解説：(分析法各論 2 9) 解答 4 (技術 4 3)

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 3 0 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

走査トンネル顕微鏡 (STM) では (a) 探針先端から (b) 試料表面に流れるトンネル電流を測定している. トンネル電流は, 片側の電極のフェルミ面近傍の電子が他方の電極のフェルミ面近傍の (c) 準位にトンネルすることにより電流が流れる. そのため, トンネル電流は片側の電極のフェルミ面近傍の電子の数に (d) して, その電子数はフェルミ面近傍の電子の状態密度と電子のフェルミ分布関数の (e) で決まる.

1. (a) 導電性, (b) 導電性, (c) 空いている, (d) 比例, (e) 積
2. (a) 絶縁性, (b) 導電性, (c) 詰まっている, (d) 依存, (e) 差
3. (a) 絶縁性, (b) 絶縁体, (c) 詰まっている, (d) 関係, (e) 差

4. (a) 導電性, (b) 導電性, (c) 詰まっている, (d) 比例, (e) 積
 5. (a) 絶縁性, (b) 導電性, (c) 空いている, (d) 比例, (e) 積

解説：(分析法各論 3 0) 解答 1 (技術 4 4)

STM では探針－試料間電流を用いるので、探針も試料もある程度の導電性をもっている必要がある。たとえば、試料表面がごく薄い絶縁体で被覆された金属結晶の場合、電子がトンネルして流れるのであれば STM 測定が可能である。

トンネルギャップでの電子のトンネル現象を微視的にみれば、一方の電極（たとえば試料）の占有状態にある電子が他方の電極（たとえば探針）の空状態（非占有状態）に入ることになる。あるエネルギーでの占有状態にある電子の数は、そのエネルギーでの状態密度と、その状態を電子が占有する確率を表すフェルミ分布関数の積で表せる。フェルミ分布関数は温度によって変化するので、たとえば試料が半導体の場合、室温でトンネル電流が流れて測定可能であったが、低温に冷却するとトンネルする電子が無くなり、測定不能になる場合もある。

問 3 1 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

原子間力顕微鏡 (AFM) では探針先端と試料表面間に働く相互作用を測定している。相互作用のうち、(a) やイオン結合による力などは (b) に寄与する短距離力である。また、静電気力、(c) , (d) などは、原子分解能には寄与しない (e) である。

1. (a) 磁気力, (b) 空間分解能, (c) 共有結合による力, (d) 金属結合による力, (e) 摩擦力
2. (a) 共有結合による力, (b) 空間分解能, (c) 共有結合による力, (d) 金属結合による力, (e) 摩擦力
3. (a) 共有結合による力, (b) 原子分解能, (c) 磁気力, (d) ファンデルワールス引力, (e) 長距離力
4. (a) 摩擦力, (b) 原子分解能, (c) 磁気力, (d) 水素結合による力, (e) 長距離力
5. (a) 凝集力, (b) 高分解能, (c) 摩擦力, (d) ファンデルワールス引力, (e) 長距離力

解説：(分析法各論 3 1) 解答 3

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 3 2 ⇒ 欠番 (削除)

問 3 3 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

走査プローブ顕微鏡の代表的なものには, (a), (b) や (c) などがあり, それぞれ, (d), (e), SNOM (または NSOM) と略される.

1. (a) 走査トンネル顕微鏡, (b) 走査電子顕微鏡, (c) 原子間力顕微鏡, (d) MFM, (e) AFM
2. (a) 磁気力顕微鏡, (b) 走査電子顕微鏡, (c) 走査イオン顕微鏡, (d) MFM, (e) SEM
3. (a) 走査トンネル顕微鏡, (b) 原子間力顕微鏡, (c) 走査電子顕微鏡, (d) STM, (e) SEM
4. (a) 磁気力顕微鏡, (b) 走査電子顕微鏡, (c) 走査近接場光学顕微鏡, (d) STM, (e) AFM
5. (a) 走査トンネル顕微鏡, (b) 原子間力顕微鏡, (c) 走査近接場光学顕微鏡, (d) STM, (e) AFM

解説: (分析法各論 3 3) 解答 5

分析法各論 2 4, 2 6 の解説を参照.

問 3 4 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

原子間力顕微鏡 (AFM) に基づいた相互作用力を測定する顕微鏡には, 接触状態で測定する (a), 非接触状態で測定する (b), 磁気力顕微鏡, ケルビンプローブ力顕微鏡, 走査キャパシタンス顕微鏡などがあり, それぞれ, (c), (d), (e), KPFM, SCM と略される.

1. (a) 光学顕微鏡, (b) 電子顕微鏡, (c) OM, (d) EM, (e) MFM
2. (a) 摩擦力顕微鏡, (b) 静電気力顕微鏡, (c) FFM, (d) EFM, (e) SMM
3. (a) 摩擦力顕微鏡, (b) 静電気力顕微鏡, (c) FFM, (d) EFM, (e) MFM
4. (a) 光学顕微鏡, (b) 静電気力顕微鏡, (c) OM, (d) EFM, (e) MFM
5. (a) 走査トンネル顕微鏡, (b) 非弾性トンネル顕微鏡, (c) STM, (d) STM-IETS, (e) SPM

解説: (分析法各論 3 4) 解答 3

分析法各論 2 4, 2 6 の解説を参照.

問 3 5 次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

走査プローブ顕微鏡における原子操作には, 探針電圧による (a) や探針による力学的操作や非弾性トンネル現象を用いた (b) による方法などがある. 力学的水平操作には (c) で原子を捕らえて引きずるモードと引力で原子をジャンプさせるモードと (d) で原子を移動させるモードがある.

1. (a) 垂直原子操作, (b) 振動分光, (c) 斥力, (d) 探針
2. (a) 電界蒸発, (b) 振動励起, (c) 斥力, (d) 探針
3. (a) 電界蒸発, (b) 振動励起, (c) 引力, (d) 斥力
4. (a) 電界蒸発, (b) 振動分光, (c) 斥力, (d) 探針
5. (a) 垂直原子操作, (b) 振動分光, (c) 引力, (d) 斥力

解説：(分析法各論 3 5) 解答 3

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 3 6 次の文章中の (a)~(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

光を利用する走査プローブ顕微鏡には, (a) を使わない光学顕微鏡である (b) 以外に, トンネル電流変調を測定する光励起 STM や (c) 注入によるプラズモン発光などを測定する (d) などがある.

1. (a) ピンホール, (b) 二光子顕微鏡, (c) ホール, (d) STM 発光分光顕微鏡
2. (a) 電流, (b) 共焦点光学顕微鏡, (c) ホール, (d) STM 発光分光顕微鏡
3. (a) レンズ, (b) 近接場光学顕微鏡, (c) イオン, (d) 非弾性トンネル顕微鏡
4. (a) 電流, (b) 共焦点光学顕微鏡, (c) イオン, (d) 非弾性トンネル顕微鏡
5. (a) レンズ, (b) 近接場光学顕微鏡, (c) トンネル電流, (d) STM 発光分光顕微鏡

解説：(分析法各論 3 6) 解答 5

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 3 7 ⇒ 欠番 (削除)

問 3 8 ⇒ 欠番 (削除)

問 3 9 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

走査型トンネル顕微鏡で半導体や金属を観察する場合, 試料に正のバイアス電圧を印加すると試料側の (a) が, 負のバイアス電圧を印加すると (b) がトンネル電流に寄与する. バイアス電圧が十分に大きい場合, 半導体では空準位には (c) の状態密度, 占有準位には

(d) の状態密度が寄与する．小さなバイアス電圧であると空準位と占有準位の両方に (e) が寄与する．選択枝の，LUMO は最低非占有分子軌道，HOMO は最高占有分子軌道である．

1. (a) 非占有分子軌道, (b) 空準位, (c) HOMO, (d) LUMO, (e) 状態密度
2. (a) 占有分子軌道, (b) 占有準位, (c) 伝導帯, (d) 価電子帯, (e) 表面準位
3. (a) 空準位, (b) 空準位, (c) HOMO, (d) LUMO, (e) 状態密度
4. (a) 空準位, (b) 占有準位, (c) 伝導帯, (d) 価電子帯, (e) 表面準位
5. (a) 価電子帯, (b) 伝導帯, (c) 空準位, (d) 占有準位, (e) 表面準位

解説：(分析法各論 3 9) 解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる．

分析法各論 1 1 6 の解説を引用．

走査トンネル顕微鏡 (STM) では，図 1 のように原子尺度で先鋭化した探針を試料表面に近づけ，試料と探針間にバイアス電圧 V_t を印加する．試料・探針間の距離を s とすると，流れるトンネル電流 I_t は， V_t が大きくないとき ($eV_t \ll \phi$)

$$I_t \propto \rho(E_F) \cdot (V_t/d) \cdot \exp(-\kappa\sqrt{\phi} \cdot s) \quad \dots(1)$$

と書けるので， s に対して指数関数的に依存する．ここで ϕ は探針と試料の仕事関数 (ϕ_T と ϕ_S) の平均値であり (図 2 参照)， κ は $1.0 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$ 程度の定数である． $\rho(E_F)$ はフェルミ準位 E_F での試料の状態密度である．

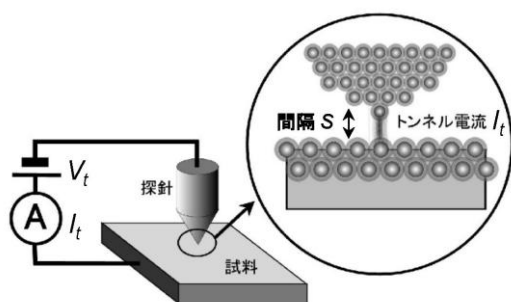


図 1.

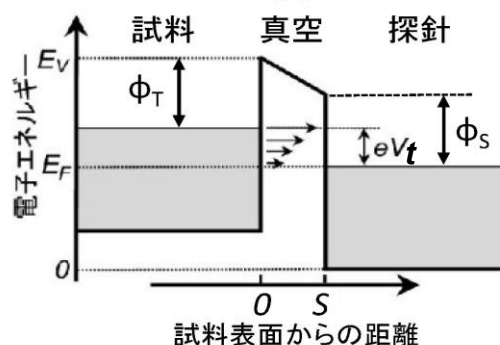


図 2.

問 4 0 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

走査トンネル顕微鏡で分子を観察する場合，試料に正の (a) を印加すると試料の (b) が，負のバイアス電圧を印加すると (c) がトンネル電流に寄与する．通常は，正のバイアス電圧では (d) が，負のバイアス電圧では (e) が寄与する．選択枝の，

LUMO は最低非占有分子軌道, HOMO は最高占有分子軌道である.

1. (a) バイアス電圧, (b) 非占有分子軌道, (c) 占有分子軌道, (d) LUMO, (e) HOMO
2. (a) 原子間力, (b) 伝導帯, (c) 価電子帯, (d) 表面準位, (e) 状態密度
3. (a) バイアス電圧, (b) 非占有分子軌道, (c) 価電子帯, (d) 表面準位, (e) 状態密度
4. (a) 原子間力, (b) 伝導帯, (c) 占有分子軌道, (d) LUMO, (e) HOMO
5. (a) バイアス電圧, (b) 伝導帯, (c) 価電子帯, (d) 表面準位, (e) 状態密度

解説: (分析法各論 4 0) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる.

分析法各論 3 9 の解説を参照.

問 4 1 オージェ電子分光法 (AES) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) KLL オージェ電子は入射電子によって K 殻にホールを生成し, L 殻から K 殻に電子が遷移するときに放出されるエネルギーを得て, L 殻から放出される電子である.
- (b) KLL オージェ電子は入射電子によって K 殻にホールを生成し, L 殻から K 殻に電子が遷移するときに放出されるエネルギーを得て, K 殻から放出される電子である.
- (c) KLL オージェ電子の運動エネルギー E は近似的に $E = E_K - 2E_L$ である. ここで, E_K , E_L はそれぞれ K 殻および L 殻準位のエネルギーである.
- (d) KLL オージェ電子の運動エネルギー E は近似的に $E = E_K - E_L - \phi$ である. ここで E_K , E_L はそれぞれ K 殻および L 殻準位のエネルギーで, ϕ は仕事関数である.
- (e) 非破壊で深さ方向分析が通常の方法でも可能である.
- (f) 通常の方法では非破壊で深さ方向分析は難しい.

1. (a) (c) (e), 2. (a) (c) (f), 3. (a) (d) (e), 4. (a) (d) (f), 5. (b) (c) (e)

解説: (分析法各論 4 1) 解答 2

AES の解説 (分析法各論 4 1, 4 3)

オージェ電子は発見者 Auger にちなんでつけられた名前である. オージェ電子分光法 (AES) は超高真空中に保持された固体試料に電子ビームを照射し, 発生するオージェ電子を検出して表面のとくに極表面微小部の元素分析を行う方法である.

内殻電子, たとえば K 殻電子 (エネルギー E_K) が外部から照射された電子や X 線により励起されて放出されると K 殻に空孔が生じる. この空孔に, たとえば L 殻電子 (L_{23} , エネルギー E_{L23}) が遷移すると, $E_K - E_{L23}$ のエネルギーが放出される. このエネルギーが X 線として放出される場合と L 殻の他の電子 (L_{23}^*) 放出につながる場合とがある. 前者は特性 X 線で, 後者がオージェ電子である. 空間に脱出するオージェ電子は, 表面からオージェ電子の平均自由行

程の深さ以内であることから表面を選択的に分析することになる。

励起源は電子とは限らないが、通常 AES というと、入射が電子ビームの場合を示す。X 線光電子分光法 (XPS) でも X 線励起のオージェ電子が利用されている。また、集束電子ビームを走査できる機能をもった装置を走査オージェ電子顕微鏡 (SAM) と呼び、表面の組成分布の観察に用いられる。

オージェ電子の運動エネルギーは、発生原理から基本的には次式で表わされる。

$$E_{KLL} = E_K - E_{L23} - E_{L23}^*$$

ただし、正確には L 殻電子が遷移したことによる L 殻空孔によるエネルギーシフト、オージェ電子が固体表面から脱出する仕事関数や装置特性が関与する。

特徴 (分析法各論 4 2)

☆表面の 1 層から 10 層程度 (10 nm 以下) の極表面を分析する。

☆Li より原子番号の大きい元素の組成分析ができる。

オージェ電子が発生するためには、内殻準位間のエネルギーのやり取りが必要なため、H と He はオージェ電子を発生しない。

☆数 10 nm 程度の微小領域の分析が可能である。

☆数 nm の深さ分解能で μm オーダーの深さ方向分析ができる。

☆ピーク形状の違いから化学結合状態が区別できる場合もある。

☆検出できる濃度の限界は、0.1 at% 程度である

☆絶縁物ではチャージアップや電子線損傷などの問題がある。

装置構成

装置は大きく分けて、電子銃、分析室、電子エネルギー分光器、イオン銃、データ処理部から構成される。電子銃としては、ビームを集束するために電磁型か静電型レンズを利用する。電子源にはタングステンヘアピンや LaB_6 ティップが用いられ、最近ではフィールドエミッション電子銃も開発されており、後者の電子源ほど輝度が高く、微小領域の分析が可能となる。表面の汚染に敏感な分析法であるために、分析室は超高真空中に保つ必要がある。電子エネルギー分析器は主に透過率の高い円筒鏡型エネルギー分光器 (CMA) を用いるが、最近ではエネルギー分解能の高い半球型分光器も利用され、CMA と電子銃が同じ軸上に配置されたタイプもある。

問 4 2 オージェ電子分光法 (AES) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

(a) 検出できる濃度の限界は、0.1 at% 程度である。

(b) 水素以外の全元素の分析ができる。

(c) 表面の 1~10 原子層程度 (5 nm 以下) の表面層を分析する。

(d) 最小分析領域は、機種に依存するが小さい場合は数 10 μm となる。

(e) ピーク形状の違いから化学結合状態が区別できる場合もある。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 4 2) 解答 3

分析法各論 4 1 の解説を引用.

AES の特徴 (分析法各論 4 2)

☆表面の 1 層から 10 層程度 (10 nm 以下) の極表面を分析する.

☆Li より原子番号の大きい元素の組成分析ができる.

オージェ電子が発生するためには, 内殻準位間のエネルギーのやり取りが必要なため, H と He はオージェ電子を発生しない.

☆数 10 nm 程度の微小領域の分析が可能である.

☆数 nm の深さ分解能で μm オーダーの深さ方向分析ができる.

☆ピーク形状の違いから化学結合状態が区別できる場合もある.

☆検出できる濃度の限界は, 0.1at%程度である

☆絶縁物ではチャージアップや電子線損傷などの問題がある.

問 4 3 次の表面分析法 (A 群) とその原理 (B 群) について適切な組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

A 群

- (1) X 線光電子分光法
- (2) 反射高速電子回折法
- (3) オージェ電子分光法
- (4) 広域 X 線微細構造解析法
- (5) 二次イオン質量分析法

B 群

- (a) 試料に 1～10 keV の電子ビームを照射し, それによって試料の深さ数 nm 程度から放出された内殻電子のエネルギーより, 表面近傍の原子種の特定やその電子状態を分析する手法.
- (b) 試料表面にイオンビームを照射し, それによって試料表面から放出されたイオンを質量分析計で検出する手法.
- (c) X 線吸収端の高エネルギー側の振動スペクトルの解析から, 局所的な原子構造についての情報が得られる手法.
- (d) 試料表面にすれすれ入射条件で 10～30 keV の電子ビームを照射し, 散乱された電子強度の解析から試料の最表面層の結晶構造を解析する手法.
- (e) 試料表面に X 線を照射し, それによって試料の深さ数 nm 程度から放出された内殻電子のエネルギーより, 表面近傍の原子種の特定やその電子状態を分析する手法.

1. (1)-(e), (2)-(d), (3)-(a), (4)-(b), (5)-(c)
2. (1)-(a), (2)-(b), (3)-(d), (4)-(c), (5)-(e)
3. (1)-(c), (2)-(d), (3)-(e), (4)-(a), (5)-(b)

4. (1)-(e), (2)-(d), (3)-(a), (4)-(c), (5)-(b)

5. (1)-(c), (2)-(b), (3)-(a), (4)-(e), (5)-(d)

解説：(分析法各論 4 3) 解答 4

分析法各論 4 1, 4 7 の解説を参照.

- 広域 X 線微細構造解析法 (EXAFS)**：内殻の吸収端より高いエネルギー領域には，吸収端近傍 (<50 eV) の鋭い構造 (XANES) とそれ以降のゆっくりと振動する領域 (EXAFS) が存在する．試料に照射される X 線のエネルギーが内殻の結合エネルギーを超えた所で光電子が球面波として放出され，励起 X 線のエネルギーと内殻結合エネルギーの差に相当する運動エネルギーを持って飛び出す．光電子波は周りの原子によって散乱を起こし，散乱波が直接出ていく波と干渉して光電子放出の遷移確率すなわち吸収係数に変調構造が現れる．EXAFS 領域では光電子の運動エネルギーが十分大きいので，散乱は弱く 1 回散乱と 2 回散乱の特殊な場合だけを考えれば十分で，EXAFS は励起原子の周りの原子の動径分布 (結合距離，配位数など) を与える．
- 他の手法はそれぞれの解説を参照．
(AES：分析法各論 4 1, XPS：分析法各論 4 7, 他)

問 4 4 オージェ電子分光法と X 線光電子分光法が表面分析に適している理由を述べた次の文章中の (a)~(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1~5 の番号で答えなさい．

オージェ電子や (a) は，固体内を移動する際に (b) を受けてエネルギーを失う．発生した電子がエネルギーを失わないで移動する距離は，電子分光で測定するエネルギー範囲では，ほぼ (c) である．このため，表面近傍で発生した電子のみがエネルギーを (d) 固体外部に放出され，ピークとして観測される．これが，電子分光法で表面近傍のみの情報が得られる理由である．

- | | | | |
|-------------|------------|----------------|----------|
| 1. (a) 光電子, | (b) 非弾性散乱, | (c) 数原子層, | (d) 失わずに |
| 2. (a) 光電子, | (b) 非弾性散乱, | (c) 数原子層, | (d) 失って |
| 3. (a) X 線, | (b) 非弾性散乱, | (c) 数 100 原子層, | (d) 失って |
| 4. (a) 光電子, | (b) 弾性散乱, | (c) 数 100 原子層, | (d) 失わずに |
| 5. (a) X 線, | (b) 弾性散乱, | (c) 数 100 原子層, | (d) 失わずに |

解説：(分析法各論 4 4) 解答 1 (分析法各論 4 6)

- XPS や AES の分析 (検出) 深さ**：個体内部で発生した光電子やオージェ電子は，非弾性散乱を繰り返してエネルギーを失い，その大部分は試料に吸収されてしまう．表面層のみからの電子が元のエネルギーを失うことなく真空中に放出されピークとして観測される．XPS や AES に用いられる電子のエネルギー範囲 20 ~2,500 eV では，電子は物質に非常に強く吸収され，分析される深さはおよそ 0.3 ~5 nm くらいになる．

光電子やオージェ電子の分析される深さを表わす用語として、電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path ; IMFP)、電子の脱出深さ (Escape Depth ; ED)、減衰深さ (Attenuation Length ; AL) がよく用いられる。これらの術語はしばしば同じ意味として用いられるが、本来はそれぞれ異なった意味を持つものである。

●**非弾性平均自由行程 (IMFP)**：あるエネルギーを持った電子が、二つの非弾性散乱間に進む平均距離。

固体による非弾性散乱はそれぞれの固体に特有の電子構造を反映し、原子による非弾性散乱の集合として取り扱うことはできず、固体の誘電関数と結びつけて考えることができる。

すなわち IMFP は電子が複素誘電関数で記述される媒体中に誘起した電場に抗して運動するときに、そのエネルギーを失うと考える理論的に計算することができる。このとき電子の受けるエネルギー損失を表わす関数をエネルギー損失関数という。Tanuma らは、27 の元素と四つの化合物について実験的に求められた光学データを用いてそれらの物質のエネルギー損失関数を決定し、これにより IMFP を計算している。

●**脱出深さ (ED)**：固体中にある電子が非弾性散乱によるエネルギー損失を大きく受けることなく脱出する確率が $1/e$ になる表面からの垂直距離 (単位 : nm)。すなわち、元のエネルギーをもったままで固体表面から脱出する電子の割合が元の強度の $1/e$ (36.8%) になるときの、表面からの垂直距離。

●**減衰長さ (AL)**：弾性散乱の影響を無視できると仮定した特別なモデルを用いて実験的に求められる、あるエネルギーを持った電子が、二つの非弾性散乱間に進む平均距離。この値は、通常 overlayer film method と呼ばれる方法で求められる。

問 4 5 次の文章中の (a)～(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

X 線光電子分光法 (XPS) のスペクトル内には、光電子ピークとともにオージェ電子ピークが観測される。X 線を Mg-K α (1253.6 eV) から Al-K α (1486.6 eV) に変えると光電子ピークの運動エネルギーは (a)。オージェ電子のエネルギーは (b)。しかし、表示を結合エネルギーとした XPS スペクトルでは、オージェ電子のピーク位置は (c)。

1. (a) 変化しない, (b) 変化しない, (c) 変化しない
2. (a) 低エネルギー側にシフトする, (b) 高エネルギー側にシフトする,
(c) 高エネルギー側にシフトする
3. (a) 高エネルギー側にシフトする, (b) 変化しない,
(c) 高エネルギー側にシフトする
4. (a) 変化しない, (b) 低エネルギー側にシフトする,
(c) 低エネルギー側にシフトする
5. (a) 低エネルギー側にシフトする, (b) 高エネルギー側にシフトする, (c) 変化しない

解説：(分析法各論 4 5) 解答 3

分析法各論 4 1, 4 7 の解説を参照.

問 4 6 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

X 線光電子分光法 (XPS) やオージェ電子分光法 (AES) の分析深さを推定する際には通常, (a) という物理量を利用することが多く, (b) のアルゴリズムが用いられる事が一般的で, (c) と呼ばれている. これらの計算結果は (d) の運動エネルギーで適用可能と考えられており, 運動エネルギーが大きくなると (a) の値は (e).

1. (a) 光イオン化断面積, (b) Tougaard, (c) σ , (d) 100eV 以上, (e) 単調増加する
2. (a) 非弾性平均自由行程, (b) Tanuma-Powel-Penn, (c) TPP-2M, (d) 100eV 以上, (e) 単調増加する
3. (a) 光イオン化断面積, (b) Scofield, (c) σ , (d) 全て, (e) 変化しない
4. (a) 非弾性平均自由行程, (b) Tanuma-Powel-Penn, (c) TPP, (d) 100eV 以上, (e) 変化しない
5. (a) 光イオン化断面積, (b) Shirley, (c) MRI, (d) 200eV 以上, (e) 単調減少する

解説：(分析法各論 4 6) 解答 2

分析法各論 4 4 および以下の解説を参照.

●TPP-2M：電子の非弾性散乱平均自由行程に関する論文を参照のこと.

S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn ; Surface and Interface Analysis, vol 21, 165-176 (TPP-2M, 1993), vol 17, 911-926 (TPP-2, 1991).

問 4 7 X 線光電子分光法 (XPS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 原理的に組成分析が可能である.
- (b) H, He を除く全ての元素の定性, 定量分析が可能である.
- (c) X 線のエネルギーが大きいのので超高真空は必要ない.
- (d) 光電子スペクトルは元素の化学結合状態を反映している.
- (e) 全ての元素の定性, 定量分析が可能である.

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 4 7) 解答 1

XPS：(分析法各論 4 3, 4 5, 4 8, 5 0) 試料表面にエネルギー幅の狭い軟 X 線 (エネルギー： $h\nu$) を照射したとき, 光電効果により試料中の原子の内殻・外殻電子が真空中に放出される. この光電子のエネルギー (E_k) は元の原子中で占めていた電子軌道のエネルギーレベル

(結合エネルギー； E_B)を反映しており次式で表わされる。

$$E_k = h\nu - (E_B + \Phi)$$

E_B の原点はフェルミエネルギー

ここで Φ は試料の仕事関数を表わしている。

E_B は元素固有の値であり、また対象元素の周囲の（化学状態などの）環境によって変化する。X線光電子分光法（XPS）は、光電子のエネルギーとその数を測定することによって表面近傍に存在する元素の量やその元素の周囲の環境、すなわち元素の化学結合状態を特定する手法である。このとき電子のエネルギーは 0.1 eV まで正確に測定する必要がある。

特徴（分析法各論 4 7， 4 9， 5 4）

☆ 表面下数 nm 程度の極表面を分析する。

☆ H，He を除くすべての元素の定性，定量分析ができる。

☆ 非晶質，絶縁物にかかわらず，化学結合状態を知ることができる。このとき電子の運動エネルギー基準の設定，分析領域内における部分的な帯電の相殺などが化学結合状態を測定する上での重要なテクニックになる。

☆ X線励起オージェ電子ピークを用いて化学結合状態を調べることも可能である。

☆ 不活性イオンビームを併用して深さ方向の分析ができる。

☆ 検出限界は，0.1at%程度である。

☆ 分析領域は機種に依存するが，小さい場合は数 10 μm 径のものもある。

☆ X線光源にモノクロメータを利用することにより，帯電の影響が高くなるものの，低照射損傷，高エネルギー分解能，バックグラウンドが低下したスペクトルが得られる。

装置構成：（分析法各論 5 3， 5 4）装置は X線源，試料室，電子のエネルギー分光器およびデータ処理部から構成される。X線源としてはエネルギーが小さく半価幅が狭いことが望まれ， $\text{AlK}\alpha$ 線， $\text{MgK}\alpha$ 線などの軟 X線が一般に使用される。さらにエネルギー分解能を向上させるため $\text{AlK}\alpha$ 線を単色化して用いる場合もある。分析室は分析中の試料汚染や吸着を低減するために超高真空が必要である。エネルギー分析器には，エネルギー分解能にすぐれた静電半球型エネルギー分光器が一般に使用される。

問 4 8 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

試料表面にエネルギー幅の狭い軟 X線（エネルギー： $h\nu$ ）を照射したとき，（ a ）により試料中の原子の内殻・外殻電子が真空中に放出される。この光電子のエネルギー（ E_k ）は元の原子中で占めていた電子軌道のエネルギーレベル（結合エネルギー； E_B ）を反映しており次式で表わされる。

$$E_k = h\nu - (E_B + \phi)$$

ここで ϕ は試料の（ b ）を表わしている。

X線光電子分光法は，光電子のエネルギーとその数を測定することによって表面近傍に存在する元素の量やその元素の周囲の環境，すなわち元素の化学結合状態を特定する手法である。このとき電子のエネルギーは（ c ）まで正確に測定する必要がある。

また、XPS 法の特徴の 1 つに、非晶質、(d)にかかわらず、化学結合状態を知ることができるが、このとき電子の運動エネルギー基準の設定、分析領域内における部分的な (e) の相殺などが化学結合状態を測定する上での重要なテクニックになる。

1. (a) 光電効果, (b) 誘電関数, (c) 1 eV, (d) 絶縁物, (e) 帯電
2. (a) 光電効果, (b) 仕事関数, (c) 1 eV, (d) 液体, (e) 表面汚染
3. (a) 光電効果, (b) 仕事関数, (c) 0.1 eV, (d) 絶縁物, (e) 帯電
4. (a) 磁場効果, (b) 仕事関数, (c) 1 eV, (d) 液体, (e) 表面汚染
5. (a) 磁場効果, (b) 誘電関数, (c) 0.1 eV, (d) 液体, (e) 帯電

解説：(分析法各論 4 8) 解答 3

分析法各論 4 7 の解説を参照。

XPS の特徴 (分析法各論 4 7, 4 9, 5 4)

分析法各論 4 7 の解説の一部を引用。

☆ 表面下数 nm 程度の極表面を分析する。

☆ H, He を除くすべての元素の定性、定量分析ができる。

☆ 非晶質、絶縁物にかかわらず、化学結合状態を知ることができる。このとき電子の運動エネルギー基準の設定、分析領域内における部分的な帯電の相殺などが化学結合状態を測定する上での重要なテクニックになる。

☆ X 線励起オージェ電子ピークを用いて化学結合状態を調べることも可能である。

☆ 不活性イオンビームを併用して深さ方向の分析ができる。

☆ 検出限界は、0.1at%程度である。

☆ 分析領域は機種に依存するが、小さい場合は数 10 μm 径のものもある。

☆ X 線光源にモノクロメータを利用することにより、帯電の影響が高くなるものの、低照射損傷、高エネルギー分解能、バックグラウンドが低下したスペクトルが得られる。

問 4 9 X 線光電子分光法 (XPS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 検出限界は、0.1 at% 程度である。
- (b) 表面下数 nm 程度の表面層を分析することができる。
- (c) X 線励起オージェ電子ピークを用いて化学結合状態を調べることができる。
- (d) H を除くすべての元素の定性、定量分析ができる。
- (e) 非晶質や絶縁物を除けば、元素の化学結合状態を知ることができる。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 4 9) 解答 1

分析法各論 4 7 の解説を参照.

XPS の特徴 (分析法各論 4 7, 4 9, 5 4)

- ☆ 表面下数 nm 程度の極表面を分析する.
- ☆ H, He を除くすべての元素の定性, 定量分析ができる.
- ☆ 非晶質, 絶縁物にかかわらず, 化学結合状態を知ることができる. このとき電子の運動エネルギー基準の設定, 分析領域内における部分的な帯電の相殺などが化学結合状態を測定する上での重要なテクニックになる.
- ☆ X 線励起オージェ電子ピークを用いて化学結合状態を調べることも可能である.
- ☆ 不活性イオンビームを併用して深さ方向の分析ができる.
- ☆ 検出限界は, 0.1at%程度である.
- ☆ 分析領域は機種に依存するが, 小さい場合は数 10 μm 径のものもある.
- ☆ X 線光源にモノクロメータを利用することにより, 帯電の影響が高くなるものの, 低照射損傷, 高エネルギー分解能, バックグラウンドが低下したスペクトルが得られる.

問 5 0 下記の測定法で仕事関数の絶対値を測定できるものはどれか. 適切なものだけをすべて含む組合せを下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) X 線光電子分光法 (XPS), (b) 紫外光電子分光法 (UPS),
(c) オージェ電子分光法 (AES), (d) 電子エネルギー損失分光法 (EELS),
(e) 走査トンネル顕微鏡 (STM), (f) 原子間力顕微鏡 (AFM)

1. (b), 2. (e), 3. (a) (b), 4. (e) (f), 5. (a) (b) (c) (d) (e) (f)

解説：(分析法各論 5 0) 解答 3 (基礎 4 6)

分析法各論 4 7 の解説を参照.

UPS の解説 (分析法各論 5 0)

光電子分光は, 物質に単色光を照射し外部光電効果により物質から放出された電子の運動エネルギー分布を測定することにより物質の電子状態を調べる実験手法である. 励起光として紫外光を用いる場合は紫外光電子分光 (UPS) と呼ばれる. 紫外光により励起された光電子の運動エネルギーは通常 10~100 eV の領域にある. このエネルギー領域の電子は固体内で非弾性散乱を受けやすく, 非弾性散乱を受けずに放出される光電子は表面近傍で励起されたものに限られる. したがって UPS スペクトルは本質的に表面領域の電子状態を反映したものとなる.

UPS は深い内殻準位を測定することはできないが, 価電子帯について高分解能で測定できる利点がある. 表面のさまざまな物性は表面の価電子状態により決まると考えられることから, 表面下電子状態を直接的に測定できる UPS は, 表面物理における最も重要な実験手段の一つである.

装置構成: 大別して, 試料系, 光源, 電子エネルギー分光器, 測定電子回路系などから構成さ

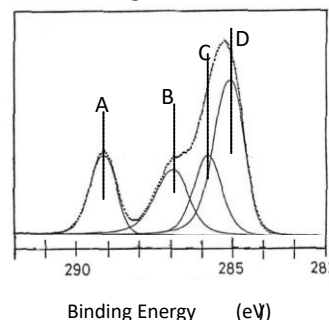
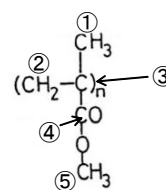
れる。

UV 光源には Ne I (16.8eV), He I (21.28eV), Ne II (26.9eV), He II (40.8eV) 等の希ガスの共鳴線, 特に He I はよく用いられる。最近では, シンクロトロン放射光も多く用いられる。信号は電子増倍管でパルス検出され, 増幅器を経て XY 記録計やコンピュータに記録される。UPS 信号が表面の汚染に敏感なので, 試料室は超高真空が必要である。

追加の解説 (分析法各論 5 0)

・仕事関数: 真空準位と物質のフェルミエネルギー (電子の存在するバンド状態の最大エネルギー) の差。その値は物質により異なるが, ほぼ 2~6 eV の間にある。

問 5 1 右図に, あるポリマー分子の Cls 領域の光電子スペクトルを示す。分子中の番号を付した炭素はそれぞれ A~D のどのピークに帰属されるか。適切な組合せを 1~5 の番号で答えなさい。



- | | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
|----|---|---|---|---|---|
| 1. | A | B | C | D | D |
| 2. | D | B | A | C | D |
| 3. | B | A | C | A | D |
| 4. | C | D | D | B | A |
| 5. | D | D | C | A | B |

解説: (分析法各論 5 1) 解答 5 (基礎 1 5)

・電気陰性度とピークシフトの関係: 注目原子と結合している原子がハロゲンや酸素のように相手から電子を奪うような (電気陰性度の大きい) 原子の場合, 注目原子は外殻の電子を奪われるためにその内殻の電子は原子核への束縛が強まり, 結合エネルギーが高くなると考えると理解しやすい。一般的に, 結合する相手の原子の電気陰性度が大きい原子と多数結合しているほど高結合エネルギー側 (低運動エネルギー側) にピークがシフトする傾向がある。

問 5 2 次の文章中の (a), (b) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

X線光電子分光法 (XPS) では, 一般的に電気陰性度の大きな元素と化学結合する元素のピーク位置は, (a) ことが多く, その配位数が増えた時, シフト量は (b)。

1. (a) 低結合エネルギー側にシフトする, (b) 変化しない
2. (a) 低結合エネルギー側にシフトする, (b) 小さくなる
3. (a) 高結合エネルギー側にシフトする, (b) 変化しない
4. (a) 高結合エネルギー側にシフトする, (b) 大きくなる

5. (a) 変化しない,

(b) 変化しない

解説：(分析法各論 5 2) 解答 4

分析法各論 5 1 の解説を引用.

電気陰性度とピークシフトの関係：注目原子と結合している原子がハロゲンや酸素のように相手から電子を奪うような（電気陰性度の大きい）原子の場合，注目原子は外殻の電子を奪われるためにその内殻の電子は原子核への束縛が強まり，結合エネルギーが高くなると考えると理解しやすい．一般的に，結合する相手の原子の電気陰性度が大きい原子と多数結合しているほど高結合エネルギー側（低運動エネルギー側）にピークがシフトする傾向がある．

問 5 3 次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

X線光電子分光法(XPS)の電子分光器は，(a) が一般的に用いられており，インプットレンズで分光器に入る電子のエネルギーを (b) にするため，運動エネルギーが (c)，そのエネルギー分解能は (d)．

1. (a) 阻止電場型, (b) 加速, (c) 大きくなると, (d) 高分解能化する
2. (a) 静電半球型, (b) 加速, (c) 変わっても, (d) 変化しない
3. (a) 円筒鏡型, (b) 加速, (c) 小さくなると, (d) 劣化する
4. (a) 円筒鏡型, (b) 一定に, (c) 変わると, (d) 大きく変化する
5. (a) 静電半球型, (b) 一定に, (c) 変わっても, (d) 変化しない

解説：(分析法各論 5 3) 解答 5 (技術 35)

分析法各論 4 7 の解説を参照.

XPS の装置構成 (分析法各論 53,54)

装置はX線源，試料室，電子のエネルギー分光器およびデータ処理部から構成される．X線源としてはエネルギーが小さく半価幅が狭いことが望まれ，AlK α 線，MgK α 線などの軟X線が一般に使用される．さらにエネルギー分解能を向上させるため AlK α 線を単色化して用いる場合もある．分析室は分析中の試料汚染や吸着を低減するために超高真空が必要である．エネルギー分析器には，エネルギー分解能にすぐれた静電半球型エネルギー分光器が一般に使用される．

問 5 4 最近のX線光電子分光法(XPS)装置ではX線光源にモノクロメータを利用することが多い．モノクロメータを利用することによる利点と欠点が最も適切に述べられている組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

1. 利点：低照射損傷，高 S/N，マルチアングル同時測定，定量精度向上，

欠点：帯電しやすくなる

2. 利点：高感度，高エネルギー分解能，高 S/N，マルチアングル同時測定，

欠点：照射損傷が激しい

3. 利点：低照射損傷，高エネルギー分解能，バックグラウンドが低下，

欠点：帯電しやすくなる

4. 利点：高感度，軸あわせが容易，高エネルギー分解能，バックグラウンドが低下，

欠点：照射損傷が激しい

5. 利点：低照射損傷，高感度，定量精度向上，バックグラウンドが低下，

欠点：帯電しやすくなる

解説：(分析法各論 5 4) 解答 3

分析法各論 4 7 の解説を参照.

☆ X 線光源にモノクロメータを利用することにより，帯電の影響が高くなるものの，低照射損傷，高エネルギー分解能，バックグラウンドが低下したスペクトルが得られる.

問 5 5 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

(a) 深さ方向分析が可能である.

(b) 非破壊分析が可能である.

(c) 定量分析のためには標準試料が必要である.

(d) 全元素の分析が可能である.

(e) 標準試料なしに定量分析が出来る.

1. (a) (d) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (b) (c), 4. (b) (c) (d), 5. (a) (b) (d)

解説：(分析法各論 5 5) 解答 2

●分析元素：SIMS は質量分析により元素を識別するので，適切な質量 (m/e) の二次イオン種を選択することにより，すべての元素を分析することができる.

●破壊分析：SIMS ではイオンスパッタリングにより試料表面を消費することになるので，破壊分析である.

●深さ方向分析：スパッタリングにより表面から削りながら分析できるので，深さ方向分析が可能である.

●標準試料：二次イオンの感度 (イオン化率) は分析する試料母材 (マトリックス) やその組成によって大きく変わり，また測定条件によっても変化するので，定量を行う際には基本的には測定ごとに標準試料が必要となる.

問 5 6 表面分析に関する次の説明文の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、試料表面にイオンを照射した時、試料表面からスパッタリングにより放出される粒子のうち (a) している粒子を (b) することにより試料の構成元素を定性的および定量的に分析する表面分析の代表的手法である。スパッタしながら分析すれば元素の深さ方向分布、一次イオンビームを走査すれば面内分布が測定できる。電気陰性度の (c) 元素 (Be, B, Mg, . . .) に対しては酸素イオン、逆傾向の元素 (H, C, O, . . .) に対しては (d) イオンを用いるとそれぞれ正および負の二次イオン検出効率が高くなる。走査型 SIMS による微小領域の分析にはビーム径の細い、電界放出による (e) イオンビームが用いられる。

1. (a) 中性化, (b) 発光分析, (c) 大きい, (d) セシウム, (e) ガリウム
2. (a) イオン化, (b) 質量分析, (c) 大きい, (d) ヘリウム, (e) ガリウム
3. (a) イオン化, (b) 質量分析, (c) 小さい, (d) ヘリウム, (e) セシウム
4. (a) イオン化, (b) 質量分析, (c) 小さい, (d) セシウム, (e) ガリウム
5. (a) 中性化, (b) 発光分析, (c) 大きい, (d) ヘリウム, (e) セシウム

解説 : (分析法各論 5 6) 解答 4 (基礎 5 7)

SIMS はその名が示す通り、スパッタリングにより生成した正または負のイオン (二次イオン) を電場により質量分析計に導くことで、元素を識別する。一般にイオン化ポテンシャル I の小さい元素ほど正のイオン化率が高いため、一次イオンとして酸素を用いて表面を酸化する (電子を奪う) ことによりさらに正のイオン化効率を高めることができる。逆に電子親和力 E の大きい元素ほど負のイオン化率が高くなるためセシウムを一次イオンとすることで表面を還元する (電子を与える) ことで負のイオン化効率をさらに高めることができる。問題で問われている電気陰性度は $(I+E)/2$ で表現され (Mulliken の定義)、その値が小さい元素 (Be, B, Mg, . . .) は酸素により正のイオン化効率は高く、逆に大きい元素 (H, C, O, . . .) はセシウムにより負のイオン化効率が高くなる。また走査型 SIMS では位置分解能は一次イオンビーム径により決まるので、微小部の分析ではイオンビームの微細化が可能なガリウムやビスマスなどの液体金属イオン種が広く用いられている。

問 5 7 ダイナミック二次イオン質量分析法 (D-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 数 100 pm～数 nm の深さ分解能で、表面から μm オーダーまでの広い範囲で深さ方向分析ができる。
- (b) 試料の位置を高さ方向に移動することによって元素の深さ方向分布が得られる。
- (c) 標準試料なしで、不純物元素の定量分析ができる。
- (d) ppb～ppm レベルでの高感度分析ができる。

(e) 水素をはじめ全元素の分析が可能である。

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 5 7) 解答 3

- 分析元素**：SIMS は質量分析により元素を識別するので，適切な質量 (m/e) の二次イオン種を選択することにより，すべての元素を分析することができる。
- 分析感度**：二次イオン化率（感度）は測定する元素によって大きく異なるが，適切な測定条件を選択することにより概ね ppb～ppm の検出限界が得られる。
- 試料の移動**：一般に走査型 SIMS では一次イオンビームを面内の xy 方向に走査することで面内分布（二次イオン像）が得られ，試料を移動することはしない。
- 深さ分解能と分析深さ**：深さ分解能は一次イオンのエネルギーや入射角をはじめ多くの要因により支配され，また対象とする深さ範囲もスパッタ速度（一次イオン電流やラスター領域）によって制御できる。それぞれ数 100 pm～数 nm の深さ分解能，表面から μm オーダーの深さ範囲は妥当な値である。
- 標準試料**：二次イオンの感度（イオン化率）は分析する試料母材（マトリックス）やその組成によって大きく変わり，また測定条件によっても変化するので，定量を行う際には基本的には測定ごとに標準試料が必要となる。

問 5 8 ⇒ 欠番（削除）

問 5 9 二次イオン質量分析法（SIMS）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 希ガス元素の分析は一般に困難である。
- (b) マトリックス効果を利用することにより定量性の良い分析が可能である。
- (c) 一次イオンの衝突による反跳のため元素の深さプロファイルが乱れることがある。
- (d) 表面近傍では定量および深さ分解能の良い分析は難しい。
- (e) RBS に比べて定量性の良い分析が可能である。

1. (a) (c) (d), 2. (a) (d) (e), 3. (b) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 5 9) 解答 1

- 希ガスの分析**：希ガスの二次イオン化率は非常に低く，酸素やセシウムによるイオン化効率アップも期待できないため高感度での分析は困難とされる。
- 表面近傍での分析**：表面近傍はスパッタ初期速度の変化や感度変化を伴う遷移領域となり，二次イオン強度の挙動がバルク（定常状態）と異なるため，定量化や深さ分解能の解釈は難

しい。

- 定量分析性**：SIMS では二次イオン化率が測定元素や試料母材（マトリックス）により大きく異なるので標準試料が必要となるなど，RBS に比較すると定量分析は制約が大きい。
- 一次イオン照射の影響**：SIMS の原理となるスパッタリングは一次イオンによる固体内部の原子の相互作用（かく乱）の結果生じる現象であり，その大小により深さ分解能が支配される。
- マトリックス効果**：一般にマトリックス効果は試料を構成する母材や組成により二次イオンの感度を変化することを意味し，定量分析の妨げとなる。

問 6 0 ラザフォード後方散乱法（RBS）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 原理的に全ての元素の組成分析が出来る。
- (b) RBS の分析室は超高真空を必要とする。
- (c) 原理的に非破壊で深さ方向分析が出来る。
- (d) 標準試料なしに組成の定量分析が出来る。
- (e) 表面から μm 程度の深さまで分析が可能である。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 6 0) **解答 5**

ラザフォード後方散乱法（RBS）は，通常，2 MeV 程度のエネルギーの H 又は He イオンを固体に照射し，後方に散乱されてきた（跳ね返ってきた）H 又は He イオンの数とエネルギーを表面障壁型半導体検出器によって計測することによって得られたエネルギースペクトルを解析することによって，定量分析や深さ方向分布分析を行うことができる。

標的元素が H の場合には，H を照射しても He を照射しても H も He も後方には跳ね返ってこないため，原理的に検出することができない。

定量分析する際に標準試料を用いるか否かは，用いる分析手法や求める定量精度によって決まる。XPS や AES では，分析装置に内蔵されている感度係数を用いて定量することが多く，簡易定量とか半定量と呼ばれている。これらの分析手法においては，通常，精度や正確さを上げたいときに，分析試料に近い組成の標準試料が用いられる。これに対して RBS では，正確な感度係数が容易に計算できることから，標準試料を用いることなく定量分析している。こういうと，XPS や AES では，感度係数を正確に計算できないのか，というとそういうわけではない。光電子発生確率やオージェ電子発生確率を正確に計算しても，検出器に到達するまでの減衰過程（非弾性散乱による強度の減衰）を正確に計算するためには，試料の組成や元素の深さ分布の情報が必要となるためである。RBS では，散乱断面積が正確に計算できるだけでなく，試料の組成や元素の深さ分布や表面状態などの違いによって散乱イオンのエネルギーは変化するが，散乱イオンの強度は殆ど影響されないことから，最終的な感度係数に及ぼす影響が小さいためである。

RBS で通常用いられる 2 MeV 程度のエネルギーの H 又は He イオンは、固体中で 2 種類の現象によってエネルギーを失う。1 つは散乱の際、もう 1 つは固体中を通過する際である。RBS で検出されるイオンは大部分が、固体中で 1 回だけ散乱されたイオンである。そのイオンのエネルギーは、入射エネルギーと散乱角によって一義的に決まる。つまり、イオンは直線軌道を通るので、散乱条件と散乱深さが決まれば、イオンの通過距離が決まる。イオンが固体中を通過する際には、電子を励起することによってエネルギーを失う。そのエネルギーの大きさは距離と組成によって決まり、組成がわかれば失うエネルギーを計算することが出来る。つまり、RBS のエネルギースペクトルは、本質的に、散乱元素の情報と深さの情報を持っているのである。例えば、薄膜の RBS スペクトルは元素ごとに近似的に直方体の形状になり、その高さは組成に比例し、その幅は膜の厚さ（正確には面密度）に比例する。つまり、各元素のエネルギースペクトルは、近似的に、組成の深さ分布を表しているのである。通常は、イオンスパッタエッチングしないで深さ方向分析できることを、非破壊で深さ方向分析できると表現されている。分析中にどれだけ破壊されるかは、分析に要するイオンの照射量や試料にもよるが、元の位置から完全に弾き飛ばされる原子の割合は数%程度以下になると測定されている。

RBS で通常用いられる 2 MeV 程度のエネルギーの H 又は He イオンは、Si 中の飛程が 20 μm から 4 μm 程度である。このため、散乱条件にもよるが、表面から数 μm 程度の深さまで分析することができる。気体中であれば、数 mm に相当する。

1 Pa の減圧大気中における 2 MeV の He イオンのエネルギー損失は、20 eV/cm 程度である。1 メートルでも 2 keV のエネルギー損失である。RBS の検出器のエネルギー分解能が 15 keV 程度であることも考えると、RBS の測定は 10^{-3} Pa 程度でも十分であり、超高真空は不要である。

問 6 1 ラザフォード後方散乱法（RBS）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 試料の損傷はほとんど無く、非破壊深さ方向分析ができる。
- (b) サブ nm の深さ分解能で表面から μm 程度の深さ方向元素分布の測定ができる。
- (c) 標準試料を用いなければ組成の定量分析ができない。
- (d) 絶縁物の測定は比較的容易である。
- (e) 結晶性や欠陥の評価が行える。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：（分析法各論 6 1） **解答 3**

ラザフォード後方散乱分析法（RBS）は、通常、2 MeV 程度のエネルギーの H 又は He イオンを固体に照射し、後方に散乱されてきた（跳ね返ってきた）H 又は He イオンの数とエネルギーを表面障壁型半導体検出器によって計測することによって得られたエネルギースペクトルを解析することによって、定量分析や深さ方向分布分析を行うことができる。

半導体検出器のエネルギー分解能は He イオンに対して 15 keV 程度であり、15 keV は約 30 nm

の飛程に相当することから、180 度の後方散乱で 15 nm の深さ分解能に相当する。斜入射や斜出射にすれば深さ分解能は 1~2 nm 程度まで上げられるが、サブ nm は困難である。

非破壊深さ方向分析と標準試料に関しては分析法各論 6 0 の解説を参照していただきたい。

絶縁物に対して何も対策せずに測定すると、帯電によってエネルギーが歪むことがあるので、通常は、帯電電荷を逃がすために、導電性テープを用いるか、導電性コーティングを行う。絶縁性の樹脂などは、帯電による影響よりも、イオンビーム照射による熱分解が問題になる場合がある。

単結晶試料に対して平行性の良いイオンビームを照射すると、イオンビームが結晶面や結晶軸の方向に正確に一致したときに、散乱イオンの強度が減少する。結晶面や結晶軸に平行に入射したイオンは、原子列の作るポテンシャルの中を、微小角散乱を繰り返しながら深くまで侵入し、格子間原子や結晶欠陥に出くわして大角散乱されるまで侵入する。この現象はチャネリングと呼ばれ、結晶性の評価に用いることができる。シリコン単結晶の低指数軸では、欠陥等が無ければ散乱強度は数%程度まで減少し、結晶性の低下や、欠陥の導入により、散乱強度は増加するので、イオンビームの入射軸と結晶軸を正確に合わせて散乱強度を測定することによって、結晶性を評価することができる。

問 6 2 ラザフォード後方散乱法 (RBS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) ラザフォード散乱断面積は原子番号にほぼ比例する。
- (b) 通常の測定では深さ分解能は 10 nm 程度である。
- (c) 水素の分析は原理的に不可能である。
- (d) 重元素試料中に存在する軽元素の分析に特に有効である。
- (e) 同じエネルギーのイオンを使う場合、水素イオンの方がヘリウムイオンよりも深くまで分析できる。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (e), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (c) (e)

解説：(分析法各論 6 2) **解答 2**

ラザフォード散乱は入射イオンの原子核の電荷と標的原子の原子核の電荷との間に働くクーロン反発力によって生じ、ラザフォード散乱の断面積は、入射イオンの原子番号の 2 乗及び標的原子の原子番号の 2 乗に比例する。分析法各論 6 3 の解説を参照。

RBS の深さ分解能、水素分析、及び H と He による分析深さについては分析法各論 6 0 及び 6 1 を参照していただきたい。

RBS の散乱断面積は原子番号の 2 乗に比例することから、鉄中の炭素を定量する場合、炭素の散乱断面積は鉄の 1/20 程度となるので、炭素が 50 原子%存在しても信号強度は鉄の 1/20 程度となる。さらに、バルク試料では、鉄に散乱されたイオンのエネルギースペクトルの低エネルギー領域に、炭素に散乱されたイオンのエネルギースペクトルが重なるため、炭素の定量は困

難になる。

これが、炭素材料中の鉄（軽元素試料中の重元素）であれば、鉄が 1 原子%程度しか存在していない場合には信号強度は炭素の 1/5 程度となるが、鉄のスペクトルは炭素のスペクトルよりも高エネルギー側に生じることから、鉄の信号強度は正確に見積もることができるため、容易に定量することができる。

問 6 3 イオン散乱における散乱断面積に関する適切な記述の組合せどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 散乱断面積は標的原子の原子番号の 2 乗に比例するが、入射イオンの原子番号にはよらない。
- (b) 散乱断面積は入射イオンと標的原子のいずれに対しても原子番号の 2 乗に比例する。
- (c) 散乱断面積は散乱角に依存しない。
- (d) 散乱断面積は散乱角が小さいほど大きい。
- (e) 散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に反比例する。
- (f) 散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に比例する。

1. (a) (c) (e), 2. (a) (d) (e), 3. (b) (c) (e), 4. (b) (d) (e), 5. (b) (d) (f)

解説：(分析法各論 6 3) **解答 4** (基礎 5 8)

基礎編 5 8 の解説を参照。

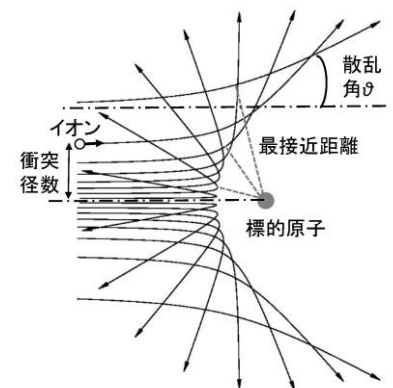
ここでは、イオンと標的原子が衝突する際の相互作用は原子核の電荷 Ze によるクーロンポテンシャルのみであると仮定する。すなわちラザフォード散乱の場合を仮定する。イオンのエネルギーが低くなるにしたがい、衝突の際のイオンと標的原子の最近接距離が長くなるため、原子核の正電荷が内殻電子による負電荷により遮蔽されるため、ラザフォードの散乱断面積を補正することが必要になる。しかしながら、ここではラザフォードの断面積の式をベースに考える。

原子番号および入射エネルギー依存性についてはラザフォードの式

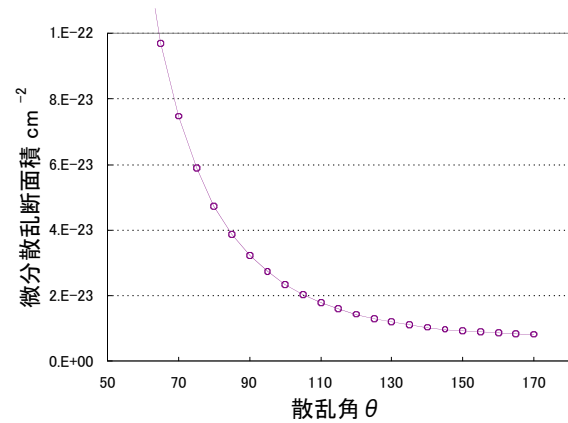
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

($d\sigma/d\Omega$: 微分散乱断面積, θ : 散乱角, Z_1 : 標的原子の原子番号, Z_2 : 衝突イオンの価数, E : 衝突イオンの運動エネルギー)

を見ればすぐわかる。



散乱角依存性については、ラザフォードの式をみただけではわかりにくいですが、直感的には、散乱角が小さくなるほどイオンと標的原子の距離が離れ、散乱断面積は相互作用距離の 2 乗に比例することから、散乱角が小さくなると散乱断面積は大きくなるといえる。2 MeV のヘリウムイオンを金原子に照射した場合の散乱断面積の散乱角依存性を参考として右図に示す。



また、イオンの運動エネルギー E は速度の 2 乗に比例するので、散乱断面積は衝突イオンの速度の 4 乗に反比例することになる。

問 6 4 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

(a) は通常、高エネルギーイオン散乱に分類され、照射イオンには (b) や (c) が多く用いられ、散乱イオンの検出には通常 (d) が用いられる。(a) は、(e) 薄膜の深さ方向組成分析が可能である。

1. (a) RBS, (b) H, (c) He, (d) 半導体検出器, (e) イオンスパッタせずに
2. (a) ISS, (b) Ne, (c) Ar, (d) 磁場型検出器, (e) イオンスパッタにより
3. (a) RBS, (b) H, (c) He, (d) 半導体検出器, (e) イオンスパッタにより
4. (a) ISS, (b) H, (c) He, (d) 磁場型検出器, (e) イオンスパッタせずに
5. (a) RBS, (b) Ne, (c) Ar, (d) 半導体検出器, (e) イオンスパッタせずに

解説：(分析法各論 6 4) **解答 1**

RBS は高エネルギーイオン散乱に分類される。H や He などのイオンが用いられ、通常、半導体検出器を用いて散乱イオンのエネルギーと強度が測定されている。さらに、散乱イオンのエネルギー分布を解析することによって深さ方向における組成変化を知ることが可能である。散乱イオンが固体中を通過する際に失うエネルギーの大きさが標的元素の深さと 1 対 1 に対応し、エネルギースペクトルに深さ方向分布情報が含まれることから、イオンスパッタをすることなく、標的原子の深さ分布がわかる。

問 6 5 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

イオン散乱分析の基本概念には、散乱前後のイオンの運動エネルギーの比 (a), 単位立体角に散乱されるイオンの割合 (b), イオンが固体中を移動する間に失うエネルギー (c), エネルギー損失の統計変動 (d), 結晶軸に平行に入射したイオンが微小角散乱

を繰り返す（ e ）などがある。

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1. カイネマティック因子,	微分散乱断面積,	阻止能,	エネルギーストラグリング,	チャネリング
2. 強度因子,	散乱強度,	散乱能,	散乱確率,	トンネリング
3. カイネマティック因子,	散乱強度,	散乱能,	エネルギーストラグリング,	チャネリング
4. 強度因子,	微分散乱断面積,	阻止能,	散乱確率,	トンネリング
5. カイネマティック因子,	散乱強度,	阻止能,	エネルギーストラグリング,	チャネリング

解説：（分析法各論 6 5） 解答 1 （基礎 5 9）

それぞれ、弾性散乱因子、微分散乱断面積、阻止能、エネルギーストラグリング、およびチャネリングの定義を簡略して述べたものである。正確な定義は問題文や参考書を参照していただきたい。

標的原子（核）が固定されている場合、衝突イオンのエネルギーは衝突後も変わらない。しかし、標的原子がイオンの衝突によって反跳を受けて運動エネルギーを持つと、その分だけ衝突イオンのエネルギーは減少する。つまり、イオンの衝突前後の運動エネルギーの比 K （カイネマティック因子）は 1 より小さくなる。分析法各論 5 8 の解説の上図から想像できるように、直衝突（ 180° 後方散乱）の場合、標的原子は最も大きな反跳をうけるので、衝突後のイオンのエネルギーは最も減少して K が小さな値となるが、衝突径数が大きくて散乱角が小さい場合には、イオンはエネルギーをあまり失わない。従って K は 1 に近い値を持つ。また、標的原子の質量が大きいほど K は 1 に近づく。

問 6 6 低エネルギーイオン散乱分光法（ISS）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 原理的に表面の原子配列の解析が可能である。
- (b) 静電型アナライザーを用いると、希ガスイオンによる散乱は表面に非常に敏感になる。
- (c) イオン散乱におけるシャドウコーンの大きさは入射イオンの種類によらない。
- (d) 表面の元素分析が可能である。
- (e) イオン散乱におけるシャドウコーンの大きさはターゲット原子の種類によらない。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (b) (d), 5. (a) (b) (e)

解説：（分析法各論 6 6） 解答 4

入射イオンが標的原子の核電荷によって散乱されることにより、標的原子の後方にシャドウコーンを生じる。そのシャドウコーンの周辺において入射イオンが収束する。その収束したイオンの方向と標的イオンの後方の原子との方位関係によってから、散乱イオンの強度が変化する。そこで、試料を回転させながら散乱イオンの強度を測定すると、最表面原子と後方原子と

の位置関係に依存した散乱イオン強度の変動が観測される．観測された散乱イオン強度の散乱角度依存性から，原子配列を推定することが可能になる．

希ガスイオンは固体表面から内部に侵入してから散乱される際に電子を受け取って中性化される．最表面の原子によって散乱された場合には電子を受け取る確率は低い．そこで，静電型アナライザーを用いると散乱粒子のうちでイオンのみ検出することになる．すなわち，最表面の原子によって散乱されたイオンのみが検出されることから，表面に非常に敏感になる．また，散乱イオンのエネルギーから，標的元素の同定が可能であることから，表面の元素分析が可能である．

シャドウコーンは，入射イオンと標的原子との反発力によって生じるものであり，反発力が大きいほどシャドウコーン（の半径）は大きい．その反発力の起源は原子核の電荷であることから，シャドウコーンの大きさは，入射イオンとターゲット原子の両方の種類（原子番号）によって変化する．

問 6 7 中エネルギーイオン散乱法（MEIS）について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) RBS に比べて定量性が非常に優れている．
- (b) 分析の原理は RBS と同じである．
- (c) 1 nm 以下の深さ分解能を得ることも可能である．
- (d) H イオンよりも He イオンを使う方が深さ分解能は良い．
- (e) 原理的にすべての元素の分析が可能である．

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (c) (e)

解説：（分析法各論 6 7） **解答 2**

●**定量性：**中エネルギーイオン散乱は，高エネルギーイオン散乱に比べ，電子による核電荷の遮蔽の影響が大きいこと，特定の価数の散乱イオンのみ検出する場合に散乱イオンの荷電分布の影響を受けること，照射量が同じであれば高エネルギーイオンよりも試料損傷が大きいことなどのために，RBS よりも定量性が劣ることはあっても非常に優れるということはない．その他の記述は，RBS に準じるので RBS の解説（分析法各論 6 0～6 3）を参照．

問 6 8 中エネルギーイオン散乱法に関する適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 表面障壁型の半導体検出器が使われる．
- (b) 静電型もしくは磁場型のアナライザーが使われる．
- (c) 入射イオンには Ne や Ar イオンが使われる．
- (d) 高エネルギーイオン散乱法よりも，表面に敏感である．

(e) 同一照射量では、高エネルギーイオン散乱法よりも試料の照射損傷が大きい。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (d) (e), 4. (a) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 6 8) 解答 3 (技術 4 0)

100 ～数 100 keV の中エネルギー領域のイオンを用いるイオン散乱の特徴は、散乱イオンのエネルギーを、電場や磁場と位置検出器を用い、高い分解能で測定できることである。イオンの種類としては水素やヘリウムを使うことが多い。高エネルギーイオン散乱よりもエネルギー分解能が高く、表面 1 原子層の識別も可能である。イオン散乱における試料損傷は固体中におけるイオンのエネルギー損失の大きさに比例する。中エネルギーイオン散乱や高エネルギーイオン散乱に用いられる水素やヘリウムイオンのエネルギー損失のピークは概略 100 keV から 1 MeV の間にあることから、同一照射量では、中エネルギーイオン散乱の方が試料損傷が大きいといえる。

問 6 9 低エネルギーイオン散乱分光法について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 表面障壁型の半導体検出器が使われる。
- (b) 静電型または飛行時間型のアナライザーが使われる。
- (c) 入射イオンには He や Ne イオンなどが使われる。
- (d) 高エネルギーイオン散乱法よりも定量精度が高い。
- (e) 表面原子配列に敏感である。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (c) (e), 4. (a) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 6 9) 解答 3 (技術 4 1)

技術 4 1 の解説を参照。

低エネルギーイオン散乱では、電場や磁場と位置検出器を用いた検出システムもしくは飛行時間型の検出系が用いられる。表面障壁型の半導体検出器では、イオンが通過する際に電子-正孔対を生じる空乏層までイオンが到達しないので、低エネルギーイオンは検出できない。入射イオンには He や Ne がよく使われ、これらの他にも、散乱強度を上げるためや元素識別能を上げるために Ar や Kr などが使われる。散乱イオンを電場や磁場を用いた検出システムを用いて分析する場合、定量精度は散乱イオンの価数分布（中性、1 価、2 価、・・・）に依存する。散乱断面積についても核電荷の電子による遮蔽計算精度に依存することなどの問題があるため、通常、高エネルギーイオン散乱よりも定量精度は悪い。イオンのエネルギーが低いほど、シャドウコーンやブロッキングコーンの影響が明瞭に現れること、内部まで侵入した散乱イオンは中性化確率が高くなるために検出確率が下がることなどから、低エネルギーイオン散乱は表面原子配列に敏感であるといえる。

問 7 0 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 数 100 keV から数 MeV のイオン(一次イオン)を試料に照射し、スパッタリングにより試料表面から発生したイオン(二次イオン)を検出する分析手法である。
- (b) 一般に X 線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES)、ラザフォード後方散乱法 (RBS) よりも微量な元素の分析が可能である。
- (c) 水素を検出できる唯一の表面分析法である。
- (d) 希ガス元素の分析は一般に困難である。
- (e) 標準試料を使わない場合、定量性の良い分析は困難である。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (d) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 7 0) 解答 4

- 感度**：SIMS では質量分離された二次イオンをカウントすることによりダイナミックレンジの広い計測ができるため、ppm から ppb レベルの微量元素を検出することが可能であり、XPS や AES、RBS に比べて感度が高い分析手法といえる。
- 一次イオンエネルギー**：SIMS におけるスパッタリングでは、一次イオンのエネルギーとしては数 100 eV から数 10 keV 程度である。
- 水素検出**：RBS と同じくイオン散乱法において、水素前方散乱 (HFS) により水素の分析が可能である。
- 希ガスの分析**：希ガスの二次イオン化率は非常に低く、酸素やセシウムによるイオン化効率アップも期待できないため高感度での分析は困難とされる。
- 標準試料と定量性**：二次イオンの感度 (イオン化率) は分析する試料母材 (マトリックス) やその組成によって大きく変わり、また測定条件によっても変化するので、定量を行う際には基本的には測定ごとに標準試料が必要となる。そのため標準試料なしで文献値の感度係数を用いる場合には、大きな誤差が生じる。

問 7 1 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 最近の SIMS 分析では一次イオンとして Ar イオンや Xe イオンが良く用いられる。
- (b) 二次イオン強度 (counts/s) は一次イオン電流量だけでなく一次イオンエネルギーや入射角に依存する。
- (c) 二次イオン化率は一次イオン種に強く依存する。
- (d) 深さ方向分解能は一次イオンエネルギーに依存しない。
- (e) スパッタ収率 (atoms/ion) やスパッタ速度 (nm/s) は一次イオンエネルギーや入射角に強く依存する。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (b) (c) (e), 4. (b) (d) (e), 5. (c) (d) (e),

解説：(分析法各論 7 1) 解答 3

- 深さ方向分解能と一次イオンエネルギー：一次イオンのエネルギーにより飛程やノックオンによる原子のかく乱（衝突カスケード）の程度に差が生じ、エネルギーが大きいほどその影響が大きいため、深さ方向分解能は悪くなる。
- 入射角依存性：一般に一次イオンエネルギーが大きいほど、また斜め入射になるほど、スパッタ収率およびスパッタ速度は大きくなる。
- 一次イオン種依存性：一次イオン種によりスパッタ表面の化学状態が異なるため、そこから放出される二次イオンのイオン化率には差が生じる。一次イオンとして酸素イオンを用いることにより表面が酸化され正二次イオン化率が高くなり、セシウムイオンを用いることで表面が還元されて負二次イオン化率が高くなるのはそのためである。
- 二次イオン強度の一次イオン依存性：二次イオン強度はスパッタ収率にも比例するため、一次イオンのエネルギーや入射角にも依存する。
- よく用いられる一次イオン種：SIMS では二次イオン化率を高めるために一次イオンとして酸素やセシウムのイオンビームを用いるのが一般的である。

問 7 2 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

ダイナミック SIMS には、二次イオンの質量分離を行う質量分析器の形式に応じて四重極型、二重収束型と呼ばれる装置がある。(a)型質量分析器の特徴は(b)質量分解能、高感度にて分析できることである。一方、(c)型質量分析器の特徴は、(d)イオン照射が行いやすいため深さ方向で(e)分解能が得られることである。

1. (a) 四重極, (b) 低, (c) 二重収束, (d) 低エネルギー, (e) 低
2. (a) 二重収束, (b) 高, (c) 四重極, (d) 低エネルギー, (e) 高
3. (a) 四重極, (b) 高, (c) 二重収束, (d) 高エネルギー, (e) 高
4. (a) 四重極, (b) 低, (c) 二重収束, (d) 高エネルギー, (e) 低
5. (a) 二重収束, (b) 低, (c) 四重極, (d) 低エネルギー, (e) 高

解説：(分析法各論 7 2) 解答 2

二重収束型（セクター磁場型）の質量分析計では電場によるエネルギー収束と磁場による質量分離により、質量分解能 ($M/\Delta M$) は数 1000～10000 に設定して分析することが可能であるが、そのために二次イオンの引出し電圧も数 kV と高い。これに対して四重極質量分析計では質量分解能は数 100 と低い、引出電圧は低く試料電位もアース電位であるため低エネルギーの一次イオンが照射しやすく、その結果深さ分解能が高い分析が可能である。

問 7 3 ダイナミック二次イオン質量分析法 (D-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 分布の深さは、一次イオンにより掘られたスパッタクレータの深さから較正される場合が多い。
- (b) 相対感度係数は測定対象元素のみに依存し、その対象元素が含まれるマトリックス材料には依存しない。
- (c) 濃度定量に用いられる相対感度係数は測定対象不純物元素とマトリックス材料の構成元素の二次イオン強度の比から計算する。
- (d) 相対感度係数は注入ドーズ量が既知のイオン注入試料を用いて評価することができる。
- (e) スパッタクレータの深さは原子間力顕微鏡で測定することが多い。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (d) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 7 3) 解答 3

- 分布深さ校正：スパッタ速度は一次イオンの照射条件や試料（母材，組成，構造など）によって異なるため，SIMS 分析後のクレータ深さを実測することで，校正に必要なスパッタ速度を求めるのが一般的である。
- 相対感度係数：相対感度係数 k は， $k = C \times I_M / I$ （ I は対象となる不純物元素の二次イオン強度， I_M はマトリックス元素の二次イオン強度， C は不純物元素の濃度）で表わされ，既知濃度 C とイオン強度比 I_M / I から算出できる。
- 相対感度係数の校正（マトリックス効果）：二次イオン化率は測定元素のみならず，分析する試料母材（マトリックス）やその組成によっても異なるため，相対感度係数もマトリックスによって変化する。
- 相対感度係数の校正（標準試料）：相対感度係数はイオン注入試料を測定し，その注入ドーズ量と深さ方向での二次イオン強度積分値／マトリックスイオンの強度比から算出することができる。
- スパッタクレータの深さ計測：スパッタクレータの深さを測定する手法は問わないが，簡便的な方法として一般に触針式の表面粗さ計を用いることが多い。

問 7 4 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

二次イオン質量分析法 (SIMS) において，深さ方向分解能を向上させるためにはつぎの点に注意すればよい。① (a) イオンを用いてミキシング効果を (b) する。② イオン照射による表面ラフネスを (c) する分析条件を選択する。③ スパッタクレータのクレータ底が試料表面に対して (d) ようにイオンビームを調整し，スパッタクレータの (e) からの二次イオンを検出する。

1. (a) 低エネルギー, (b) 促進, (c) 抑制, (d) 傾斜する, (e) 中心
2. (a) 高エネルギー, (b) 抑制, (c) 促進, (d) 平行になる, (e) 周囲
3. (a) 低エネルギー, (b) 抑制, (c) 抑制, (d) 傾斜する, (e) 中心
4. (a) 高エネルギー, (b) 促進, (c) 抑制, (d) 平行になる, (e) 周囲
5. (a) 低エネルギー, (b) 抑制, (c) 抑制, (d) 平行になる, (e) 中心

解説：(分析法各論 7 4) 解答 5

SIMS における深さ分解能を支配する要因には様々なものが考えられるが、①一次イオンエネルギーを低くしてミキシング効果を抑制し試料内部のかく乱領域を浅くすること、②イオン照射による凹凸を抑制しスパッタ面をできるだけ平滑に保つこと、③クレータの底面が常に表面と平行になるようにラスタ制御を行い、クレータエッジ効果を除去するために二次イオンはクレータ底面の中央部から検出することが深さ方向分解能を高くするうえで重要となる。

問 7 5 粒子励起 X 線分析 (PIXE) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 測定に利用される X 線は特性 X 線である。
- (b) 原理的に分析できない元素が存在する。
- (c) 電子線マイクロアナライザー (EPMA) に比べると S/N 比が悪い。
- (d) 一般に試料は数 mg 程度あれば分析が可能である。
- (e) 通常の測定では深さ分解能は 10 nm 程度である。

1. (b) (c) (e), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (d), 4. (a) (b) (c), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 7 5) 解答 2

PIXE は数 MeV の H 又は He イオンを固体試料に照射し、発生した特性 X 線を Si (Ge) 等の半導体検出器を用いて分析する手法である。SEM-EDX の電子線を高エネルギーイオンに置き換えたものと考えるとわかりやすい。PIXE 分析の主たるバックグラウンドは、電子線照射の場合と同様に、イオン照射により発生する制動放射による連続 X 線であるが、その強度は電子線照射の場合よりも弱いことから特性 X 線の S/N 比が非常に高く、ppm オーダーの微量分析が可能となっており、数 10 μ g あれば十分に分析可能である。

SEM-EDX と同様に、深さ方向分析ができる分析手法ではなく、H, He, Li 等の軽元素も分析できない。

問 7 6 次の文章中の (a)~(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

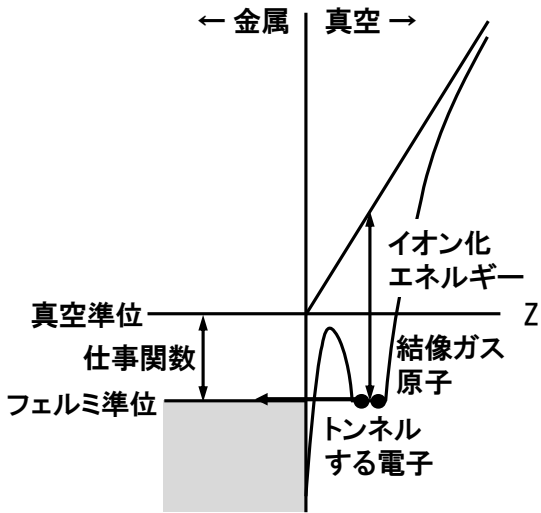
電界イオン顕微鏡では、超高真空チャンバで Ar や He などの結像ガスを 10^{-3} Pa 程度導入

し、冷却した金属探針に（ a ）の高電界を印加する．高電界によって分極した結像ガス原子は表面に引き寄せられ、冷却された金属鏡面上でホッピングする際に熱エネルギーを失う．探針近傍の結像ガス原子から、トンネリングにより電子が金属側に移動するため、結像ガス原子は（ b ）に帯電して、最後は真空側に放出される．電界イオン化の確率は、探針先端原子のうち電界の集中するステップやキンクの原子で高くなっている．表面の原子配列構造に対応した強度分布を持つ放出イオンのイメージを、（ c ）したスクリーンに拡大して投影することで、針状試料上のステップやキンクの拡大イメージが得られるのである．

1. (a) 正, (b) 正, (c) 接地
2. (a) 負, (b) 正, (c) 負電圧を印加
3. (a) 交流, (b) 負, (c) 交流電圧を印加
4. (a) 正, (b) 負, (c) 正電圧を印加
5. (a) 負, (b) 正, (c) 接地

解説：（分析法各論 7 6） 解答 1

電界イオン化は、Ar や He などの結像ガスが探針先端付近の高電界（ $\sim 50 \text{ V/nm}$ ）によりイオン化する現象である．結像ガスの基底状態の電子が、結像ガスから探針（金属）にトンネルして、正の結像ガスイオンが生成される（下図参照）．したがって、探針に印加する電界も正電界である．電界イオン化された結像ガスイオンは、探針に印加する高電圧分のエネルギーを持っている．スクリーンに衝突するとき光を放出するために必要なエネルギーを持つためには、一般的には、スクリーンを接地レベル、または、負に帯電させる．



問 7 7 下記の手法のうち、主に試料中で X 線の回折現象を用いた分析手法はどれか．適切なものだけをすべて含む組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) X 線回折法, (b) 蛍光 X 線法, (c) 電子線マイクロアナライザー,
 (d) X 線光電子分光法, (e) X 線吸収分光法

1. (a), 2. (b), 3. (c), 4. (d), 5. (a) (e)

解説：(分析法各論 7 7) 解答 1 (基礎 6 0)

基礎 6 0 の解説を引用.

- X線回折法：基礎 6 9 の解説を引用. 試料に X 線を照射し, 結晶構造の周期性によって散乱・回折された X 線の強度の散乱角度依存性を測定して原子配列を解析する.
- 蛍光 X 線法：蛍光 X 線法では, 試料に X 線を照射し, それによって励起された X 線 (蛍光 X 線) を検出して組成などを分析する. おもに X 線の発生と吸収現象に関係する.
- 電子線マイクロアナライザー, X 線光電子分光法：基礎 6 9 の解説を参照. X 線の発生と吸収現象に関連する.
- X 線吸収分光法：X 線吸収分光法では, 物質による X 線の吸収率のエネルギー依存性を測定して, 吸収原子の価数や化学状態, その原子近傍の構造や電子状態などの情報を得る. おもに X 線の吸収現象に関連するが, 吸収によって生じる光電子の干渉効果によって X 線吸収微細構造のスペクトルが得られる.

問 7 8 電子回折法と比較した X 線回折法の特徴について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 大気中や特殊雰囲気中で測定が可能である.
(b) 通常は 10 mm 程度の領域の平均構造の情報とともに 10 nm 以下の微小領域の構造の分布も得られる.
(c) 格子定数を高精度に決定できる.
(d) 有機材料では電子ビームに比べて照射損傷を無視できない.
(e) 透過性が大きいので表面に出ていない埋もれた界面を評価できる.

1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (e), 3. (b) (d) (e), 4. (a) (b) (d) (e), 5. (a) (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 7 8) 解答 2

X 線：X 線回折に関する解説は, 表面科学基礎講座「X 線構造解析法」に詳しい.

X 線は電磁波であるので物質との相互作用は, 物質中の電子数密度 (質量密度) に依存する. 物質は原子により構成されているおり, 重い原子ほど X 線の散乱, 吸収, 屈折などが顕著となる. また原子中の電子は原子核に束縛されているので, X 線の物質中での振る舞いは, 電子数だけでなく構成原子の種類および X 線の波長により異なる.

X 線の吸収：通常, 回折実験に用いられる X 線は 0.5~2.5 Å の波長である. 空気などの気体では質量密度が約 1.3 mg/cm³ と小さく, また空気などによる CuKαX 線の質量吸収係数は 7.5cm²/g であるため, CuKαX 線が 10 cm 進行するときには約 10% 吸収されるだけであり, 大気中や特殊雰囲気ガス中で測定が可能である. また物質中 (例として Al を考える) では質量

吸収係数は $49 \text{ cm}^2/\text{g}$, Al の質量密度は 2.7 g/cm^3 であるので, 吸収により X 線強度が半減する距離は $50 \mu\text{m}$ 程度であり, 電子線に比較して遥かに長い. (物質中での電子線の平均自由行程 10 nm 程度) それゆえ表面下数 $10 \mu\text{m}$ 程度までの埋もれた界面の測定にも適用可能である.

物質中における X 線の吸収が小さいので X 線による照射損傷は小さい. (皆無ではない)

X 線の屈折: X 線は電磁波であるので物質中では真空とは異なる屈折率を持つ. 屈折率は $n=1-\delta$ と表され, δ は波長 $1\text{\AA}$ 程度の X 線に対して $10^{-5}\sim 10^{-6}$ 程度であり, 屈折率 n はわずかに 1 より小さい. 真空との屈折率差 δ は質量密度, 構成原子の種類, 波長などに依存する. (技術 8 2)

屈折率が 1 より小さい場合は, 物質への X 線の入射角度によっては全反射が生じる. 全反射が生じる臨界入射角度は $\theta_c = (2\delta)^{1/2}$ であり, 通常 $0.2\sim 0.5^\circ$ となっている. 臨界入射角度では入射した X 線は試料表面に沿って伝搬するため, 表面近傍における回折を行うことが出来る. また X 線を細く絞りの入射角度を臨界角から少し大きくすると, X 線が試料に侵入する深さを数 nm 程度にでき, 薄膜試料の下地や基板からの信号を減少させることが出来る. また入射角度を変えることで深さ方向分析が可能である. (面内回折法, In-Plane 測定) (分析法各論 7 9, 8 2)

X 線ビーム: X 線回折では目的によりビーム径を調整する. 通常は 10 mm 程度に広がった X 線が試料に照射され, ゴニオメータにより回折角度が精度よく (0.01° 以下) 測定されるため, 格子定数が高精度に決定可能である. 特殊な目的 (微小部回折) には, コリメータによりビーム径を $10\sim 500 \mu\text{m}$ として利用することがある. (分析法各論 7 8)

問 7 9 薄膜の面内 (in-plane) 回折法に関する次の記述のうち適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 平行 X 線を細く絞り, 薄膜表面に全反射臨界角の数倍程度以上の角度で入射させる.
- (b) 数 nm 程度の極めて薄い膜からの回折を得ることができる.
- (c) 入射角度を変えることで深さ方向分析が可能である.
- (d) 薄膜試料の基板や下地からの信号を減少させることが困難である.

1. (a) (b), 2. (a) (d), 3. (b) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

解説: (分析法各論 7 9) **解答 3**

X 線の屈折と面内回折法: X 線は電磁波であるので物質中では真空とは異なる屈折率を持つ. 屈折率は $n=1-\delta$ と表され, δ は波長 $1\text{\AA}$ 程度の X 線に対して $10^{-5}\sim 10^{-6}$ 程度であり, 屈折率 n はわずかに 1 より小さい. 真空との屈折率差 δ は質量密度, 構成原子の種類, 波長などに依存する. (技術 8 2)

屈折率が 1 より小さい場合は, 物質への X 線の入射角度によっては全反射が生じる. 全反射が生じる臨界入射角度は $\theta_c = (2\delta)^{1/2}$ であり, 通常 $0.2\sim 0.5^\circ$ となっている. 臨界入射角度では入射した X 線は試料表面に沿って伝搬するため, 表面近傍における回折を行うことが出来る. また

X線を細く絞りの入射角度を臨界角から少し大きくすると、X線が試料に侵入する深さを数 nm 程度にでき、薄膜試料の下地や基板からの信号を減少させることが出来る。また入射角度を変えることで深さ方向分析が可能である。(面内回折法, In-Plane測定)(分析法各論 7 9, 8 2)

問 8 0 多結晶体の X 線回折に伴うバックグラウンドについて適切な記述の組合せはどれか。
下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) バックグラウンドの原因のひとつは結晶中の原子が熱振動しているためであり、検出器の前にモノクロメータ結晶を入れるとどのような場合でも完全にバックグラウンドを除くことができる。
- (b) $\text{CuK}\alpha$ 線による回折では、X 線源の直後に Ni フィルターを入れると完全にバックグラウンドを除くことができる。
- (c) バックグラウンドのひとつの原因は試料に含まれる原子による蛍光 X 線である。
- (d) バックグラウンドの主な原因は入射 X 線のうち連続 X 線成分による回折である。
- (e) バックグラウンドの原因は多くの結晶粒がランダムな方向を向いているためである。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (e), 3. (b) (c) (e), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

解説 (分析法各論 8 0) 解答 5

X 線回折におけるバックグラウンドは、測定法により異なるが、通常利用される特性 X 線による粉末 (多結晶体) 回折の場合を考える。バックグラウンドの主な原因は、入射 X 線によるもの、結晶が原因となるもの、および蛍光 X 線によるものがある。

入射 X 線の影響：通常の X 線管により発生した X 線はターゲット物質に特有で単色と見なせる程度に波長の広がり小さい特性 X 線とともに、電子の減速に伴う制動放射による連続 X 線を含む。単色 X 線では粉末中で回折条件を満たす方位を持つ結晶粒からの回折のみが観測されるが、いろいろな波長の X 線を含む連続 X 線では各波長で回折条件を満たす結晶粒からの回折が加わる。連続 X 線の回折は、多くの結晶粒が存在してランダムな方向を向いているときには回折角とともに緩やかに変動するバックグラウンドを形成する。

特性 X 線を利用する場合、しばしばフィルター ($\text{CuK}\alpha$ X 線を用いる場合、X 線源の直後に Ni フィルター) を挿入する。このフィルターの挿入はバックグラウンドを除くためではなく、 $\text{K}\alpha$ X 線とともに発生する $\text{K}\beta$ X 線を除くことが主な目的である。多数の回折線が観測される場合、 $\text{K}\beta$ X 線が存在するとピークの同定および解析が困難となる。

利用したい波長以外の X 線を除いてバックグラウンドを低くするためにモノクロメータ結晶が利用される。モノクロメータ用の単結晶によって回折した X 線の取出し角 (回折角) に依存して入射 X 線のうち特定の波長だけが選択され、X 線が単色化される。

蛍光 X 線：物質に X 線が入射して吸収されると物質中の原子の内殻電子が放出されて (光電吸収) 原子がイオン化する場合がある。このイオンの内殻を埋める電子遷移により X 線 (蛍光

X線)が発生する。蛍光 X線は特性 X線であり、X線が照射された試料から全ての方向にほぼ一様に放出される。X線回折では回折角を掃引して測定を行うが、このとき蛍光 X線が放出されているとほぼ一様なバックグラウンドとして観測される。

結晶による原因：比較的大きな結晶粒による回折線の広がり角度は小さく、シャープな回折線として観測される。結晶粒が小さくなると回折線の幅が広がる。(分析法各論 8 1 の解説(回折ピークの半値幅)を参照)その極限として非晶質物質が含まれる場合には回折線の角度広がり是非常に大きくなり、バックグラウンドとして観測される。(回折が生じていないわけではない。)

物質の構成原子は存在する環境の温度に対応した熱振動している。結晶中の原子が平均位置の周囲で振動することは、結晶格子面の間隔をぼやけさせる効果がある。このため結晶の原子の熱振動が激しくなると回折線の強度は減少し(温度因子)、その分バックグラウンドが増加することがある。しかし結晶内原子は独立に振動しているのではなく、周囲の原子と相関を持って振動しているので、回折線に近い(角度)部分に温度散漫散乱として観測され、バックグラウンドが一様に増加するわけではない。

問 8 1 結晶による X線の回折ピークについて適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 回折ピークの半値幅は試料に含まれる結晶子(微結晶)の平均の大きさに比例する。
- (b) 積分強度は回折を生じた結晶子成分の体積分率に比例するとともに、結晶子の配向にも依存する。
- (c) 回折の強度として採用することが適切なのは積分強度である。
- (d) 多結晶による回折ピークの高さは多結晶成分の体積と結晶構造因子に比例する。

1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (b) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

解説 (分析法各論 8 1) **解答 3**

X線回折ピーク：回折ピークの位置は、Bragg の式

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

(λ はX線の波長、 θ は回折角)により、回折に寄与する面間隔 d に対応し、これを面指数と対応づけることにより格子定数が求められる。格子の一樣歪みの結果として回折ピークがシフトする(d がわずかに変化すると θ も変わる)。回折ピークの位置(回折角 θ)を使って物質および結晶の種類の同定など定性分析が行われる。回折強度として意味があるのは、回折ピークの積分強度である。回折強度に影響を与える要素は、結晶構造因子、波長、結晶子の体積、測定法、および結晶子の配向である。特定の指数の回折強度がゼロとなる「消滅則」は結晶構造因子がゼロとなるために生じ、それから単位格子内の構造がわかるので結晶構造の同定に役立つ重要な情報となる。

回折ピークの半値幅：回折ピークには場合により，急峻なピークやブロードなピークがみられる．回折線の広がり（半値幅）の原因は，主に X 線のコヒーレンス長が有限であることに起因する自然幅（ Δx ），結晶子の平均粒径の影響（ Δc ），および結晶格子の不均一歪み（ Δs ）である．結晶子の平均粒径を D とすると，それによる半値幅は Scherrer の式

$$\Delta c = \frac{K\lambda}{D\cos\theta}$$

で表される．ここで， K は 1 程度の係数， λ は X 線の波長， θ は回折線の Bragg 角である．いくつかの独立な原因（X 線の自然幅と結晶子の粒径の影響）によりピーク幅が生じるとき，全ピーク幅は $\Delta = (\Delta x^2 + \Delta c^2)^{1/2}$ となり，結晶子の平均粒径が小さい場合にはピーク幅は結晶子の平均粒径に反比例する．

問 8 2 X 線反射率法に関する適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) X 線は，物質の表面または異なった物質の界面で反射される．
- (b) 試料は，結晶質の材料に限られる．
- (c) 表面および界面の凹凸が原子数個以内程度に平坦であることが必要である．
- (d) 非破壊で多層膜の評価ができる．
- (e) X 線の反射は薄膜表面と薄膜-基板界面両側の物質の屈折率差によるので，薄膜の組成が既知であれば密度を評価できる．

1. (a) (b) (d), 2. (a) (d) (e), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説（分析法各論 8 2） **解答 2**

物質による X 線の屈折率については分析法各論 7 9 の解説（X 線の屈折）を参照．

X 線反射率法：物質中の電磁波の伝播速度は真空中とは異なり，X 線領域では屈折率が 1 よりわずかに小さい．屈折率はほぼ物質中の電子数密度によって決まるので，原子の種類／組成，充填率，密度と関係がある．異なる屈折率を持つ物質間境界では電磁波の反射屈折が生じる．屈折率の異なる物質の界面が存在すれば，結晶質である必要はない．

複数の界面による反射の干渉により反射電磁波の回折が生じる．界面が平坦であれば明瞭な回折が観測されるが，凹凸・組成傾斜など不明瞭な界面でも不明瞭とはなるが回折が観測され，解析することにより界面の凹凸・組成傾斜の幅を推定することが出来る．

問 8 3 図 1 は結晶表面の原子配列である．この表面に矢印方向から電子線を入射し，反射方向の平面スクリーンに反射高速電子回折（RHEED）図形を投影して観測した．この表面が無限に平坦であるとして，そのときに現れる適切な図形はどれか．図 2 の 1～5 の番号で答えなさい．ただし RHEED 図形中の円弧は RHEED スポットのガイドのためであり，無視して構わない．

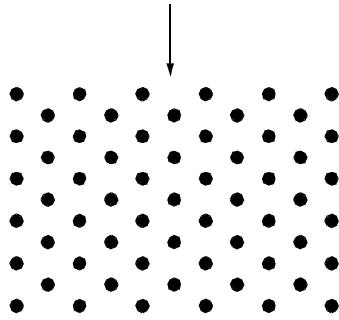


図1 表面の原子配列 矢印は電子線の入射方向

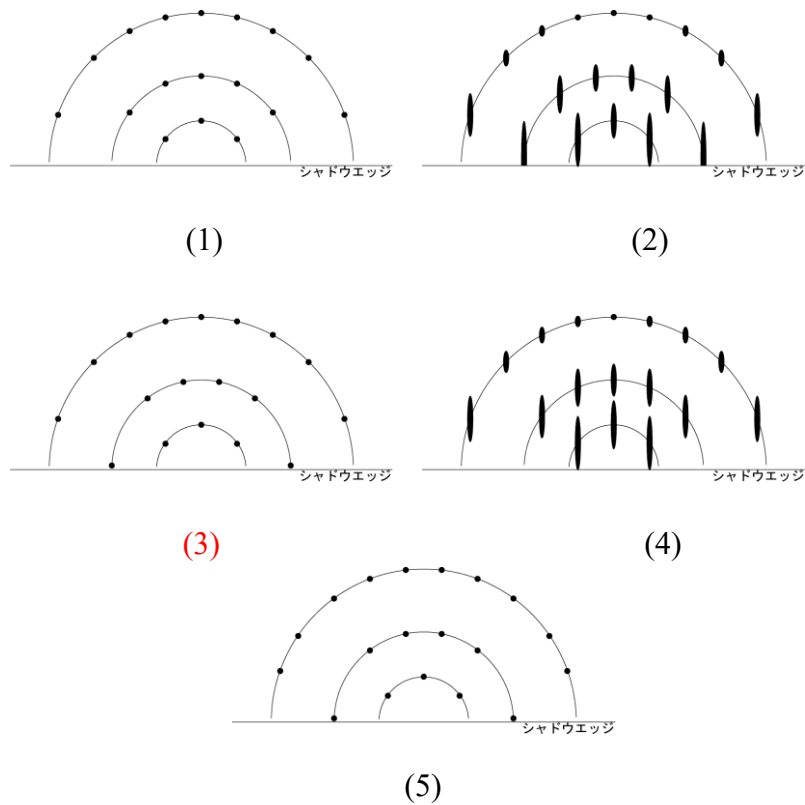


図2 RHEED 図形

解説：(分析法各論 8 3) 解答 3

分析法各論 9 7 の解説を参照.

問 8 4 反射高速電子回折 (RHEED) についての下記の記述のうち適切なものだけをすべて含む組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 表面すれすれの斜入射角で電子を入射する.
- (b) 蒸着中の試料表面を直接観察することが出来る.
- (c) RHEED で用いる数 10 keV 程度の電子では平均自由行程が長いので, 表面敏感な

測定手法とは言えない.

(d) RHEEDは表面の形状に非常に敏感なので, 表面核形成, 表面でのファセットの形成, エピタキシャル成長の研究に用いられる.

1. (a) (b) (c) (d), 2. (a) (b) (c), 3. (a) (b) (d), 4. (a) (c) (d), 5. (b) (c) (d)

解説: (分析法各論 8 4)

解答 3

準備中

問 8 5 下の文中の (a)~(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

低速電子回折 (LEED) では通常, 表面を中心とする球面スクリーンに回折図形を投影して観測する. そのときに現れる図形は逆格子ロッドを表面 (a) 方向に切断した断面を表面 (b) 方向に投影した図形と相似である. 図 1 の表面原子配列がある場合, その逆格子の表面法線方向の投影図は図 2 (c) である. 従って, 表面上方から見た回折図形は図 3 (d) のようになる.

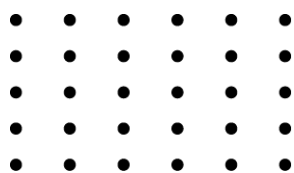


図 1 表面の原子配列.

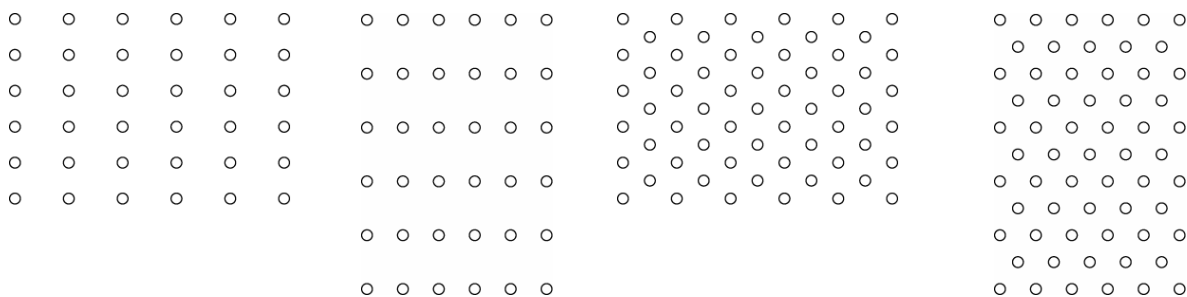


図 2 A

B

C

D

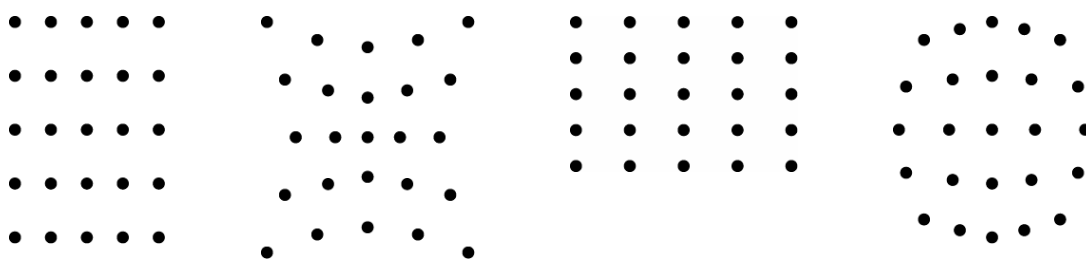


図 3 A

B

C

D

1. (a) 45 度, (b) 45 度, (c) D, (d) D
2. (a) 平行, (b) 法線, (c) B, (d) A
3. (a) 法線, (b) 平行, (c) C, (d) D
4. (a) 平行, (b) 法線, (c) A, (d) C
5. (a) 法線, (b) 平行, (c) B, (d) B

解説：(分析法各論 8 5) 解答 2

準備中

問 8 6 低速電子回折 (LEED) についての次の説明のうち適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 試料表面からの二次電子を検出する。
- (b) 試料表面から弾性散乱してきた電子を検出する。通常蛍光スクリーンで検出することが多い。
- (c) 数 100 eV 以下のエネルギーの入射電子を用いる。
- (d) 入射エネルギーを変えても、スポットの強度は変化しない。
- (e) 固体表面の結晶性に関する情報を得ることができる
- (f) 試料温度を高くする程、回折スポットの直径が大きくなる。
- (g) LEED で用いるエネルギー領域で、電子の固体中での平均自由行程が最も短くなる。
- (h) 電子と固体の相互作用が大きいので、多重散乱の効果を取り入れないと、精密な結晶表面の構造解析はできない。

1. (a) (b) (c) (d) (h), 2. (a) (b) (d) (f) (g), 3. (a) (g) (e) (f) (h),
4. (b) (c) (e) (g) (h), 5. (c) (d) (e) (f) (g)

解説：(分析法各論 8 6) 解答 4

準備中

問 8 7 ⇒ 欠番 (削除)

問 8 8 表面分析に関する次の説明文の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

赤外分光法 (フーリエ変換赤外分光法) はラマン分光法と同様に、(a) を直接反映する。これらは、(b) スペクトル法と呼ばれ、各種材料解析の有効な手段として種々の分野で応

用されている。振動には、結合が伸び縮みする（ c ）や結合角が変化する（ d ）があり、原子の変位が対称的な振動を対称振動として、非対称な振動を非対称振動として、それぞれの（ e ）に帰属させる。このほか、結合軸がねじれるひねり振動もある。

1. (a) 分子間結合, (b) 運動, (c) 伸縮振動, (d) 固有振動, (e) 吸収帯
2. (a) 分子間結合, (b) 運動, (c) 伸縮振動, (d) 固有振動, (e) 反射モード
3. (a) 原子間結合, (b) 振動, (c) 単純振動, (d) 変角振動, (e) 反射モード
4. (a) 原子間結合, (b) 振動, (c) 伸縮振動, (d) 変角振動, (e) 吸収帯
5. (a) 分子間結合, (b) 振動, (c) 単純振動, (d) 固有振動, (e) 反射モード

解説：(分析法各論 8 8) 解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる。

基礎 1 4 の解説を参照。

問 8 9 表面分析に関する次の説明文の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

赤外分光法とラマン分光法とでは（ a ）が異なる。非全対称振動や（ b ）の振動は赤外分光法で、全対称振動や（ c ）の振動はラマン分光法で強く観測される。赤外吸収が生じるのは分子振動に伴う双極子モーメントの変化がある場合であり、ラマン散乱は分子振動に伴って（ d ）が変化する場合に生じることに由来する。

また、装置の光学系も異なり、（ e ）は主として可視レーザーを励起光源として用いることから、レーザー光による試料の損傷や蛍光による妨害を受けることがある。

1. (a) 選択則, (b) 共有結合性, (c) イオン結合性, (d) 分極率, (e) 赤外分光法
2. (a) 選択則, (b) イオン結合性, (c) 共有結合性, (d) 分極率, (e) ラマン分光法
3. (a) 選択則, (b) イオン結合性, (c) 共有結合性, (d) 分極率, (e) 赤外分光法
4. (a) 対称則, (b) 共有結合性, (c) イオン結合性, (d) 散乱角, (e) ラマン分光法
5. (a) 対称則, (b) 共有結合性, (c) イオン結合性, (d) 散乱角, (e) 赤外分光法

解説：(分析法各論 8 9) 解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる。

基礎 1 4 の解説を参照（分析法各論 8 9, 9 8, 9 9）

●振動分光：ラマン散乱分光法は分子振動や格子振動を研究するための手法の一つであり、電子エネルギー損失分光（EELS）や赤外吸収分光と同じく振動分光の一つに属する。

問 9 0 赤外分光法について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 全反射吸収スペクトル法は、赤外線がプリズム内を全反射する際にプリズムの外側にわずかにしみだす光を利用する。
- (b) 赤外反射法は、金属、半導体などの鏡面上に吸着した化学種の振動のうち、表面に平行な振動成分が赤外光と強く相互作用することを利用する。
- (c) 赤外発光分析法は、試料を加熱することにより試料自身から発光する光を検出する。
- (d) 赤外拡散反射法は、粉体試料面から特定の立体角に反射される光を利用し、粉体試料や粉体に吸着した物質をそのまま測定する。
- (e) 赤外顕微鏡は、対物鏡による試料の結像部にアパーチャーを設置しアパーチャーを絞ることにより測定域を制限する。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 9 0) 解答 3

基礎 1 4 の解説を参照。

赤外反射法は、金属、半導体などの鏡面上に吸着した化学種の振動のうち、表面に垂直な振動成分が赤外光と強く相互作用（表面選択律）し、高感度でスペクトルを得る。

全反射吸収スペクトル法は、赤外線がプリズム内を全反射する際にプリズムの外側にわずかにしみだす光を利用する。入射角やプリズムの屈折率を変えることにより、薄膜などの深さ方向の分析もできる。

赤外顕微鏡は、対物鏡による試料の結像部にアパーチャーが設置され、アパーチャーを絞ることにより測定域を制限する。赤外光の回折などの問題から最小測定域は 10 μm 程度である。

赤外拡散反射は、粉体試料面から広い立体角にわたって反射される光を集光する。粉体試料や粉体に吸着した物質をそのまま測定するのに有効である。

赤外発光分析法は、試料を加熱することにより試料自身から発光する光を検出する。試料以外のすべての部分が低温であることが望まれる。

問 9 1 赤外分光法について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 試料は気体・液体・固体等のいずれの形態でも測定可能で、適切な測定手法が選択できる。
- (b) スペクトルの強度変化だけで、表面化学種の化学構造、配向、分子間相互作用についての情報が得られる。
- (c) 高圧力下や溶液中などの in-situ (operando) 計測が可能である。
- (d) 破壊分析にはなるが、検出感度は表面単分子層ないしそれ以下に達している。
- (e) 金属等のように赤外線を透過しない物質およびその上に吸着した試料は、外部反射法で測定できる。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 9 1) 解答 3

基礎 1 4 の解説を参照.

基礎 1 4 の解説を一部引用.

☆ 試料は気体・液体・固体等のいずれの形態でも測定可能で、適切な測定手法が選択できる.

☆ 高圧力下や溶液中などの in-situ 計測が可能である.

☆ スペクトル強度, 吸収波数シフト, 半価幅を利用して表面化学種の化学構造・配向・分子間相互作用についての情報が得られる.

☆ 非破壊分析が可能であり, 検出感度は表面単分子層ないしそれ以下に達している.

☆ 最も良好なスペクトルが得られる一般的な方法は, KBr 等の錠剤透過法であり, 薄膜を剥離するか赤外光に透明な担体に固定する. c

☆ 金属等のように赤外線を透過しない物質およびその上に吸着した試料は, 外部反射法で測定できる. 透過でも反射でも測定したい試料部分に銀を 10 nm 以下の島状に蒸着してから測定すると吸収強度が著しく増強されるので, 表面極微量物の検出方法として有効である.

●in-situ 計測: 物質の表面, 界面および内部で起こる組成, 構造, 化学結合状態等の変化の動的過程を調べる手段を総称して, その場計測 (in-situ 計測) という. この計測には, 化学反応の素過程を知るための多くの機器分析が含まれる.

問 9 2 フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

(a) 空気中の窒素による赤外吸収がスペクトル測定の妨害となる.

(b) FTIR の装置は, レーザー, 試料室, 分光器, 高感度光検知器, データ処理系で構成される.

(c) バックグラウンドは, 試料を取り除いて測定するが, 必要に応じて試料のない鏡面, 坦持物質, 粉体, プリズム等を用意する.

(d) シングルビーム方式の FTIR では, 測定環境の変動を十分に補償できずバックグラウンド信号として現れることがある.

(e) できるだけ試料からの大きな透過吸収が得られるように干渉計からの出力ビームを絞って試料に照射する.

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 9 2) 解答 5

基礎 1 4 の解説を参照.

基礎 1 4 の解説を一部引用.

フーリエ変換赤外分光装置は, 光源, 干渉計, 試料室, 検出器, コンピュータ部から構成さ

れる．できるだけ試料からの大きな透過吸収が得られるように干渉計からの出力ビームを絞って試料に照射する．いずれの測定法においてもバックグラウンドスペクトル測定に工夫を凝らす必要があり，通常は試料を取り除いて測定するが，必要に応じて試料のない鏡面，坦持物質，粉体，プリズム等を用意する．空気中の水蒸気や炭酸ガスによる赤外吸収がスペクトル測定の妨害となるので，全光路を乾燥空気や窒素ガスでパージすることが大切である．

問 9 3 ラマン散乱分光法について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) ラマン散乱は，分子振動や素励起による光の弾性散乱である．
- (b) 主に可視・紫外領域の単色光を試料に照射し，散乱された光のうち入射光と異なるエネルギーをもつ光（ラマン散乱）を分光する手法がラマン散乱分光法である．
- (c) ラマン散乱分光法は分子振動や格子振動を研究するための重要な手法の一つであり，高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)や赤外吸収分光と同じく振動分光に属する．
- (d) 表面研究では，とくに吸着分子の組成や深さ方向分布など表面偏析を研究するのに用いられる．
- (e) 表面研究におけるラマン散乱の重要な適用例として表面増強ラマン散乱(SERS)がある．

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 9 3) **解答 4**

ラマン散乱は，分子振動や素励起による光の非弾性散乱である．主に可視・紫外領域の単色光を試料に照射し，散乱された光のうち入射光と異なるエネルギーをもつ光（ラマン散乱光）を分光する手法がラマン散乱分光法である．ラマン散乱分光法は分子振動や格子振動を研究するための重要な手法の一つであり，高分解能電子エネルギー損失分光（HREELS）や赤外吸収分光と同じく振動分光の一つに属する．表面研究では，とくに吸着分子の配向および吸着状態や表面フォノンなどの素励起を研究するのに用いられる．表面研究におけるラマン散乱の重要な適用例としては，表面増強ラマン散乱（SERS）などがある．

HREELS の原理（分析法各論 9 3， 9 9）

単色化した低速電子（数～10 eV）を試料に照射し，散乱される電子のエネルギー分析を行うと弾性散乱ピークの低エネルギー側に，表面振動過程の励起によってエネルギーを失った電子による損失ピークが観測される．表面振動励起による非弾性散乱過程には，双極子散乱，衝突散乱および共鳴散乱がある．

表面増強ラマン散乱（SERS）：ラマン散乱の特別な場合で，ピリジンなどの分子が銀などの金属表面（表面粗さが必要な場合が多い）に吸着したとき，そのラマン散乱強度が $10^2 \sim 10^6$ 倍増大するという現象をいう．SERS の機構は大きく分けて次の 2 つが考えられている．

電磁効果はサブ μm 程度の表面粗さが存在することによって表面プラズモンが励起され，入射光の表面電界および散乱光の輻射効果が増強される効果である．

化学効果は分子が金属表面に化学吸着することにより入射光と共鳴するような電子状態ができ、共鳴ラマン効果によってラマン散乱断面積が増大する効果である。

問 9 4 ラマン散乱分光法について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) ラマン散乱分光法では光をプローブとするために真空を必ずしも必要としない。
- (b) フーリエ変換法を併用すれば、水溶液中の試料についても測定できる。
- (c) 光源としてパルスレーザーを用いることによって、比較的簡単に時間分解測定が可能である。
- (d) 共鳴ラマンを用いれば、振動準位のみならず電子的な遷移についての情報を得ることができる。このときは光源として波長可変レーザーを用いることが望ましい。
- (e) 試料から放出される蛍光が強い場合でもラマン散乱強度も強いため、ラマンスペクトルのピークが埋もれてしまうことはない。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 9 4) 解答 2

分析法各論 9 3 の解説を参照。

ラマン分光の特徴

- ☆測定可能な系が幅広い：光をプローブとするために真空を必ずしも必要としない。また、水溶液中の試料についても適用できる。したがって固液界面の研究においても有用である。
- ☆時間分解測定が可能：光源としてパルスレーザーを用いることによって比較的簡単に時間分割測定が可能である。
- ☆低エネルギー領域の解析が可能：例えば非常にエネルギーの小さい領域（分子間相互作用など）を調べることは、EELS では一次電子のエネルギー幅の広がりがあるために困難である。赤外吸収分光でも遠赤外領域の光源、検出器はまだ整備されているとは言い難い。
- ☆電子的な遷移過程の研究が可能：共鳴ラマン散乱分光を用いれば、振動準位のみならず電子的な遷移についての情報を得ることができる。このときは光源として波長可変レーザーを用いることが望ましい。
- ☆蛍光が強い場合、ラマンスペクトルのピークが埋もれてしまうこともある。

問 9 5 エリプソメトリについて適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 試料に楕円偏光ビームを斜入射し、反射の際の楕円偏光状態の変化を計測して試料の光学的性質を推定する。
- (b) p-, s-両偏光に対する試料の複素振幅反射係数を r_p , r_s とすると、その差 $r_p - r_s = \tan\Psi \exp(i\Delta)$ が楕円偏光状態の変化を一義的に決めるので、 Ψ と Δ の組を計測する。

- (c) 多層膜試料であれば、 r_p , r_s は基板および各層の複素屈折率 $n - ik$ (透明体では $k=1$) と各層の膜厚 d , 入射角 θ , 波長 λ の関数として与えられる.
- (d) 通常のエリプソメトリでは、 n , k , d , θ , λ のうち 2 量のみが決定できる.
- (e) 複数の入射角での計測や、波長の関数としての計測、すなわち分光エリプソメトリによって n , k , d , θ , λ のうち 3 量以上の同時決定が可能となる.

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 9 5) 解答 3

エリプソメトリの解説

エリプソメトリ (偏光解析) は、1887 年に Drude によって開発され、現在使用されているエリプソメトリの数式も Drude によって導出されている.

レーザーを光源とした単一波長のエリプソメトリは、容易かつ高感度で薄膜の膜厚を測定する計測器として広く使われており、とくに半導体の分野では一般的なものとなっている.

光の波長を変化させて測定を行う分光エリプソメトリは、近年のコンピュータ技術の発展に伴い、この測定技術も飛躍的に発展を遂げ、また測定の自動化も進んだ. その結果、非破壊・非接触の簡便な高感度測定法としての地位を確立し、現在では半導体から有機薄膜の評価まで広く利用されている.

原理： 試料に楕円偏光ビームを斜入射し、反射の際の楕円偏光状態の変化を計測して試料の光学的性質を推定する. p -, s -両偏光に対する試料の複素振幅反射係数を r_p , r_s とすると、その比 $r_p/r_s = \tan\Psi \exp(i\Delta)$ が楕円偏光状態の変化を一義的に決め、 Ψ と Δ の組を計測する.

多層膜試料であれば、 r_p , r_s は基板および各層の複素屈折率 $n - ik$ (透明体では $k=0$) と各層の膜厚 d , 入射角 θ , 波長 λ の関数として与えられるので、その中で 2 量のみがエリプソメトリで決定できる. 複数の入射角での計測や、波長の関数としての計測、すなわち分光エリプソメトリにより、3 量以上の同時決定が可能となる.

問 9 6 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

反射電子回折法には数 100 eV 以下の低速電子を用いる (a) と 10 keV 程度以上の高速電子を用いる (b) がある. (a) では主として (c) 散乱電子に、(b) では (d) 散乱電子に注目する. いずれの手法も試料表面から (e) 程度までの深さ情報が支配的となる.

1. (a) LEED, (b) RHEED, (c) 後方, (d) 前方, (e) 1 nm
 2. (a) LEED, (b) MEED, (c) 後方, (d) 前方, (e) 100 nm
 3. (a) RHEED, (b) LEED, (c) 後方, (d) 前方, (e) 1 nm
 4. (a) MEED, (b) RHEED, (c) 後方, (d) 前方, (e) 100 nm
 5. (a) LEED, (b) RHEED, (c) 前方, (d) 後方, (e) 1 nm

解説：(分析法各論 9 6)

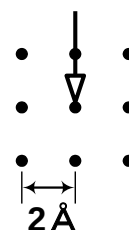
解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 9 7 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

下図のような $2 \text{ \AA}$ の格子点間隔を有する 2 次元正方格子の結晶表面に加速電圧 15 kV の電子線を矢印の方位に視射角 6° で入射させたときの反射高速電子回折 (RHEED) パターンを考える. この入射電子の波長は約 (a) $\text{\AA}$ である. RHEED パターンの 0 次ラウエ帯上に存在する回折スポットの数は (b) 個である. ただし, $\sin 6^\circ = 0.105$ とする. この結晶表面が 2×2 超構造に変化した場合, 0 次ラウエ帯上の回折スポットの数は (c) 個となる. 一方, 図と同じ結晶表面に加速電圧 150 V の電子線を垂直入射したときの低速電子回折 (LEED) パターンについて考える. この入射電子の波長は約 (d) $\text{\AA}$ であり, $(1 \ 0)$ ロッドへの回折スポットの表面垂直方向から測った開き角は (e) である.

- | | | | | |
|-------------|--------|--------|----------|----------------|
| 1. (a) 0.1, | (b) 5, | (c) 9, | (d) 1.0, | (e) 30° |
| 2. (a) 0.2, | (b) 5, | (c) 7, | (d) 0.5, | (e) 45° |
| 3. (a) 0.1, | (b) 5, | (c) 9, | (d) 1.0, | (e) 45° |
| 4. (a) 0.2, | (b) 3, | (c) 7, | (d) 0.5, | (e) 60° |
| 5. (a) 1.0, | (b) 3, | (c) 5, | (d) 0.1, | (e) 60° |



解説：(分析法各論 9 7)

解答 1

(基礎 8 0)

図 1 は RHEED の実験配置の模式図である. 普通, 視射角 θ_g は数度の範囲であり, 前方散乱された電子によるパターンを形成する. 電子線を電圧 V [V] で加速すると, ド・ブロイの式から, その波長 λ [$\text{\AA}$] は

$$\lambda = (150.4/V)^{1/2} [\text{\AA}]$$

と書けることは覚えておく必要がある.

よって, 15 kV の加速電圧では λ が $0.1 \text{ \AA}$ であり, 150 V の LEED の場合には $1.0 \text{ \AA}$ となる.

電子波の回折方向を知る直感的な方法の一つに, Ewald の作図がある. 図 2 のように, 入射電子波の波数ベクトル $\vec{k}_0$ の終点を逆格子の原点にとり, そのベクトルの始点を中心として $1/\lambda (=|\vec{k}_0|)$ の半径の球 (これを Ewald 球という) を描く. これと逆格子面が交わる方向 ($\vec{k}_1, \vec{k}_2, \dots$) に回折波が生じることになる.

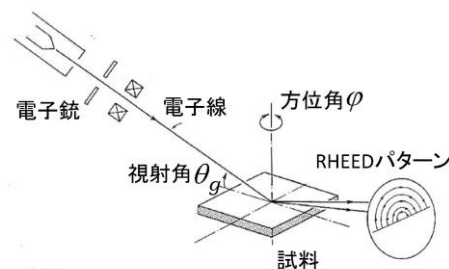


図 1.

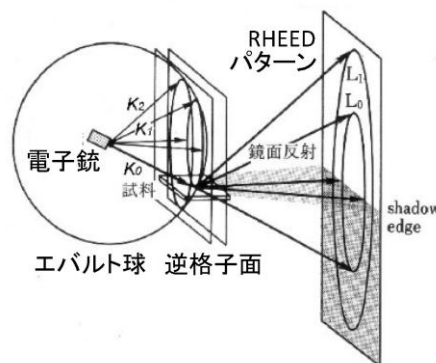


図 2.

図 3(a)は、逆格子空間を横から見た詳細図で、(b)は、その右側から見た図で、これが RHEED パターンに対応する。入射波の波数の大きさは $k_0 = 1/\lambda = 10\text{\AA}^{-1}$ である（波数 $k_0 = 2\pi/\lambda$ と定義することもあるが、回折学では $k_0 = 1/\lambda$ とする場合が多い）。視射角 θ_g なので、エバルト球と逆格子面の交線となる円の半径 s は $s = k_0 \sin \theta_g = 1.05\text{\AA}^{-1}$ となる。一方、逆格子空間での(0 0) Rod と(1 0) Rod の間隔 g は逆格子ベクトルなので格子定数 $d (=2\text{\AA})$ の逆数、 $g = 1/d = 0.5\text{\AA}^{-1}$ となる。よって、エバルト球は(2 0) Rod まで切るので、RHEED スクリーン上では図 3(b)のように5つの回折点が観察される。表面構造が 2×2 超構造を作った場合、超格子回折点が(0 0)と(1 0)に間に1個、(1 0)と(2 0)に間に1個現れるので、4個の超格子回折点が現れ、基本格子回折点と合わせて合計で9個となる。

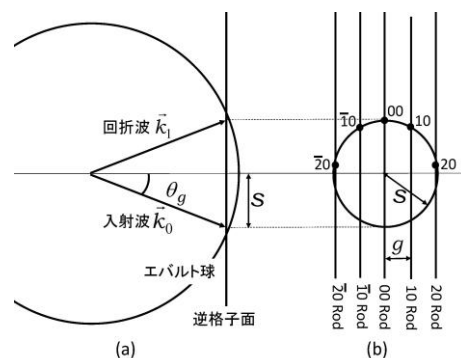


図 3.

問 9 8 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

物質の振動モードを検出する手法としては (a) や (b) が良く用いられる。(a) が起きるためには、系の双極子モーメントがそのモードの振動によって変化を受ける必要があり、(b) では (c) が変化を受ける必要がある。(d) 対称性がある場合には、これらの手法で観測される振動モードは相補的となり、それぞれで観測されるモードが異なるようになる。より一般的には (e) を用いてどの対称性のモードが観測できるかが議論される。

1. (a) ラマン散乱, (b) 赤外吸収, (c) 四重極モーメント, (d) 反転, (e) 群論
2. (a) 赤外吸収, (b) ラマン散乱, (c) 四重極モーメント, (d) 並進, (e) 電磁気学
3. (a) ラマン散乱, (b) 赤外吸収, (c) 透磁率, (d) 反転, (e) 群論
4. (a) 赤外吸収, (b) ラマン散乱, (c) 分極率, (d) 回転, (e) 相対論
5. (a) 赤外吸収, (b) ラマン散乱, (c) 分極率, (d) 反転, (e) 群論

解説：(分析法各論 9 8) **解答 5** (基礎 8 1)

基礎 1 4 の解説を参照。

正解を挿入した問題文が解説となる。

赤外分光法はラマン分光法と同様に、原子間結合を直接的に反映した情報を与える特徴を持っており、振動スペクトル法とも呼ばれ、各種材料解析の有効な手段として種々の分野で応用されている。化学結合の振動には、結合が伸び縮みする伸縮振動や結合角が変化する変角振動があり、原子の変位が対称的な振動を対称振動、非対称な振動を非対称振動として吸収帯を帰属する。このほか、結合軸がねじれるひねり振動もある。これらの振動がすべてスペクトル上に現れるのではなく、赤外分光法とラマン分光法とでは選択則が異なる。非全対称振動やイオン結合の振動は赤外分光法で、全対称振動や共有結合性の振動はラマン分光法で強く観測され

る。これは、赤外吸収が生じるのは分子振動に伴う双極子モーメントの変化がある場合であり、ラマン散乱は分子振動に伴って分極率に変化する場合に生じることに由来する。

反転対称性：ある点を中心に x, y, z 座標を $-x, -y, -z$ に変換したとき、その操作の前後で原子配置などが重なる場合に反転対称性がある。反転対称性がある場合、中心に対して両側の原子が逆方向に振動する対称振動では双極子モーメントは誘起されないが、同方向に振動する非対称振動では双極子モーメントが誘起されて赤外活性となる。

四重極モーメント：正負等量の電荷がすこしずれて配置された状態は、(電気)双極子または二重極とよぶ。電気四重極は、向きが反対の電気二重極がすこしずれているような電荷分布状態をいう。四重極の強さを表すのが四重極モーメントである。

問 9 9 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

一般に低速電子線は表面敏感なので、表面の振動分光として (a) がよく用いられるが、赤外吸収やラマン散乱を用いても配置の工夫をすれば表面敏感な測定が可能となる。例えば、金属ナノ微粒子や薄膜の (b) 共鳴の利用や、(c) 検出器などの高感度イメージ検出器を利用することによって、最表面や、単分子レベルのラマン散乱の検出が可能となることが知られている。通常配置における測定では (b) 共鳴が光学的に励起できないことから、誘電体の (d) を用いた手法や、金属表面の (e) を使うことによって (b) を励起することが行われる。

1. (a) HREELS, (b) プラズモン, (c) CCD, (d) 全反射, (e) 荒れ
2. (a) XPS, (b) バンド, (c) APD, (d) ブリュスター角, (e) 平坦性
3. (a) UPS, (b) エキシトン, (c) APD, (d) 全反射, (e) 荒れ
4. (a) HREELS, (b) エキシトン, (c) CCD, (d) ブリュスター角, (e) 平坦性
5. (a) UPS, (b) プラズモン, (c) CCD, (d) 屈折, (e) 荒れ

解説：(分析法各論 9 9) **解答 1** (基礎 8 2 技術 4 6)

●**HREELS**：単色化した低速電子(数~10 eV)を試料に照射し、散乱される電子のエネルギー分析を行うと弾性散乱ピークの低エネルギー側に、表面振動過程の励起によってエネルギーを失った電子による損失ピークが観測される。表面振動励起による非弾性散乱過程には、双極子散乱、衝突散乱および共鳴散乱がある。

●**特徴：**

☆表面吸着種、吸着位置・構造、吸着子間相互作用、反応中間体および反応経路に関する情報が得られる。

☆赤外吸収、ラマン散乱などの他の振動分光学的手法よりも高い表面感度(単分子層の 0.1%検出可能)を持っている。

☆原則として、すべての振動モードの測定が可能である。

☆双極子散乱，衝突散乱の選択則を用いて，表面吸着種の対称性に関する情報が得られる．

☆入射電子は低速で小電流（ $<10^{-9}$ A）のため，電子照射による表面の損傷は極めて少ない．

●**振動分光**：ラマン散乱分光法は分子振動や格子振動を研究するための手法の一つであり，電子エネルギー損失分光（EELS）や赤外吸収分光と同じく振動分光の一つに属する．

●**プラズモン**：金属や自由キャリアー密度の高い半導体中では，自由キャリアーの集団振動（プラズマ振動）の量子であるプラズモンが存在する．プラズモンは縦波の励起で，横波の電磁波とは固体内では結合しないが，表面が存在する系では結合が可能で，表面ポラリトンの一種である表面プラズモン・ポラリトン（SPP）を構成する．この SPP は表面に局在した電場を持つので，表面の誘電応答や微視的な構造を調べる手段として有効である．

プラズモン共鳴：表面プラズモン共鳴は，固体あるいは液体からなる反射体が光を反射するとき，反射体中の電子が入射光によって集団振動を誘導される現象で，入射光の電場が増強される．

●**エキシトン**：励起された電子が完全に自由ではなく後に残した正孔と場所的に近い位置にあると，電子と正孔の間にはクーロン引力が働くので，両者は一体となって運動する．このような正孔と電子との対をエキシトン（励起子）と呼ぶ．

●**CCD**：電荷結合素子(Charge Coupled Device)の略．CCD は MOS 構造半導体の一種で，シリコン基板表面の酸化膜上に多数の電極を設け，各電極に隣同士で異なる電圧を与えることによりポテンシャルウェルを作り出し，これを利用して電荷を保持できるようにしている．

ブルースター角：屈折率の異なる物質の界面において p 偏光の反射率が 0 となる入射角である．非偏光がブルースター角で入射したとき，反射光は完全に偏光となる．

問 1 0 0 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

表面における赤外領域の吸収を高感度に測定するためには，感度よく測定できる配置を選ぶ必要がある．金属表面の（ a ）を用いる高感度反射法では，金属の屈折率と表面膜の屈折率を考慮して高感度な角度を選択する．この時反射率は偏光方向によって大きく変化し，表面の法線ベクトルと入射ベクトルのなす平面に対して偏光方向が（ b ）な（ c ）偏光で励起すると感度が良く，それに垂直な偏光では表面はほとんど観測されない．この差を利用して両偏光の反射率の差から表面の寄与を見積もることができる．一方で，全反射分光法では誘電体，真空境界の全反射を利用している．（ d ）の多重反射を利用して強度を稼ぐこともでき，赤外領域で透明な（ e ）などが良く用いられる．

- | | | | | |
|--------------|---------|--------|-----------|----------------------|
| 1. (a) 外部反射， | (b) 平行， | (c) p， | (d) プリズム， | (e) Si |
| 2. (a) 内部反射， | (b) 平行， | (c) s， | (d) プリズム， | (e) グラファイト |
| 3. (a) 内部反射， | (b) 垂直， | (c) p， | (d) プリズム， | (e) SiO ₂ |
| 4. (a) 外部反射， | (b) 垂直， | (c) s， | (d) ミラー対， | (e) Si |
| 5. (a) 弾性散乱， | (b) 平行， | (c) p， | (d) ミラー対， | (e) Ag |

解説：(分析法各論 100) 解答 1 (技術 47)

基礎 14 の解説の一部を引用.

赤外反射法は、金属、半導体などの鏡面上に吸着した化学種の振動のうち、表面に垂直な振動成分が赤外光と強く相互作用（表面選択律）し、高感度でスペクトルを得る.

全反射吸収スペクトル法は、赤外線がプリズム内を全反射する際にプリズムの外側にわずかにしみだす光を利用する. 入射角やプリズムの屈折率を変えることにより、薄膜などの深さ方向の分析もできる. プリズムには赤外光が透過する Si を用いることが多い.

問 101 フーリエ変換赤外分光法に関する次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

マイケルソン干渉計を用いて、全光の強度の干渉を測定し、二つの光路の光路差をスキャンすることで (a) を得、それを (b) することによりスペクトルを得る手法は市販の赤外分光計で良く用いられる. この手法はスキャンする (c) 取れば高分解能でスペクトルを検出することができ、また、高次の回折効果を考える必要がないので、(d) スペクトルの測定を行う際に有利である. また、同様の手法を (e) に応用することも可能である.

- | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) |
|----------------|-----------|---------|-------|-------|
| 1. インターフェログラム, | フーリエ変換, | 距離を長く, | 広帯域, | ラマン散乱 |
| 2. 電場波形, | フーリエ変換, | 間隔を細かく, | 低周波数, | 光電子分光 |
| 3. インターフェログラム, | ラプラス変換, | 間隔を細かく, | 広帯域, | ラマン散乱 |
| 4. 電場波形, | ルジャンドル変換, | 距離を長く, | 低周波数, | 光電子分光 |
| 5. インターフェログラム, | フーリエ変換, | 間隔を細かく, | 広帯域, | ラマン散乱 |

解説：(分析法各論 101) 解答 1 (技術 48)

赤外 (Infrared, IR) 吸収分光法では、赤外線を試料に照射し、透過または反射された強度の周波数依存性を測定して吸収スペクトル (IR スペクトル) を得る. 用いる赤外線の波長領域は通常 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ (波数 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) である. この領域の光を物質に照射すると、特定の分子や化学結合の固有振動数と同じ周波数の IR が強く吸収されるため、分子の同定や構造の情報を得ることができる. 横軸に光の波長や波数、縦軸に透過率 (%T)、反射率 (%R) または吸光度 (Abs) などにしたものが IR スペクトルである. 赤外吸収が起こるためには分子振動による双極子モーメントの変化が必要であり、例えば酸素分子 (O_2) は等核二原子分子であるため分子振動による双極子モーメントの変化は生じないので、赤外吸収は起きない (このような分子はラマン分光法で測定可能). これに対して一酸化炭素分子 (CO) や二酸化炭素分子 (CO_2) では分子振動による双極子モーメントの変化が生じるため吸収ピークが観測される.

赤外吸収分光装置は、分散型分光光度計とフーリエ変換型分光光度計 (FTIR) の2種類に大

別される。分散型は、試料を透過した後の光を回折格子により分散させ、各波長の強度を順次検出器で検出する。

FTIR では、連続スペクトルを持つ赤外光源からの光をマイケルソン干渉計に入れ、移動鏡を動かすことによって生じる光路差が波長によって異なるので、移動鏡の位置により異なる光の干渉波が得られる。移動鏡の各位置における干渉波の信号強度分布（インターフェログラムと呼ぶ）を測定し、それをフーリエ変換することで、各波数成分の光の強度分布、つまり通常のスペクトルに分離できる。この計算はコンピュータで高速に処理できる。つまり、分散型分光光度計の回折格子の代わりに、干渉波を計算で分光し、IR スペクトルを測定する装置が FTIR である。その干渉波を試料に照射し、透過した光のインターフェログラムから試料の吸収スペクトルが得られる。通常、IR スペクトルは、試料が無い場合のスペクトル（バックグラウンドスペクトル）と試料がある場合のスペクトル（サンプルスペクトル）の比によって縦軸を透過率として表わす。

FTIR は分散型と比較した場合に以下の利点をもつ。①多波長同時検出のため短時間で IR スペクトルが測定可能。②スリットを使っていないので明るく、結果として高 S/N の IR スペクトルが得られる。③ He-Ne レーザーなどを利用して鏡の位置を正確にモニターするため波数精度が高い。また、移動鏡の移動距離を長くすればフーリエ変換による波数精度が上がる。

- マイケルソン干渉計**：アルバート・マイケルソンが発明した最も一般的な干渉法用光学機器である。光のビームを 2 つの経路に分割し、反射させて再び合流させることで干渉縞を生み出す。2 つの経路の長さを変えたり、経路上の物質を変えたりすることで様々な干渉縞を検出器上に生成することができる。
- インターフェログラム**：広い波長分布（あるいは周波数分布）をもつ光源から出る複数の光束が干渉計という分光器を経て一括干渉された合成波形のこと。インターフェログラムをフーリエ変換することにより各周波数成分に分解することができる。
- フーリエ変換分光光度計**：赤外吸収分光装置は分散型分光光度計とフーリエ変換型分光光度計の 2 種類に大別される。分散型分光計ではダブルビームとすることによってスペクトル測定時の二酸化炭素や水蒸気などの測定環境の変動を補償することは可能であるが、シングルビーム方式フーリエ変換赤外分光計では測定環境の変化を十分に補償できず、二酸化炭素や水の赤外吸収がバックグラウンド信号として現れることもある。しかし、材料の表面分析などでは明るい光学系をもつフーリエ変換赤外分光計が有利である。

問 1 0 2 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

ラマン散乱はフォノンによるレーザー光の散乱を測定するものであり、レーザーと同じ周波数を持った (a) 散乱光からフォノンの周波数分だけずれた波長の光を検出する。励起レーザーは (b) や (c)、分光器などを用いてカットされ、周波数シフトした光だけが検出される。元のレーザーよりも (d) 周波数の散乱光をアンチストークス光、(e) 周波数の散乱光をストークス光という。また、アンチストークス光とストークス光の強度比から系の

温度を見積もることができる。

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1. レイリー,	スーパーノッチフィルター,	エッジフィルター,	高い,	低い
2. レイリー,	スーパーノッチフィルター,	バンドパスフィルター,	高い,	低い
3. レイリー,	バンドパスフィルター,	偏光フィルター,	低い,	高い
4. ブリルアン,	バンドパスフィルター,	エッジフィルター,	低い,	高い
5. ブリルアン,	コールドフィルター,	偏光フィルター,	高い,	低い

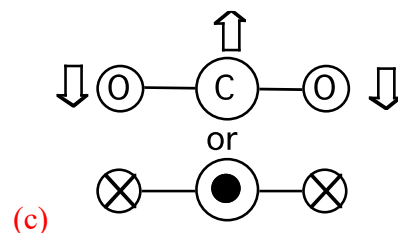
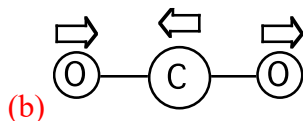
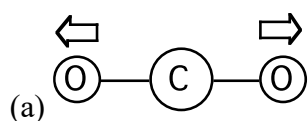
解説：(分析法各論 102) 解答 1 (技術 49)

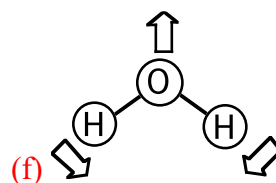
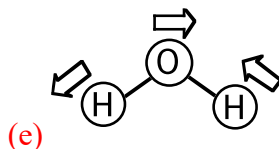
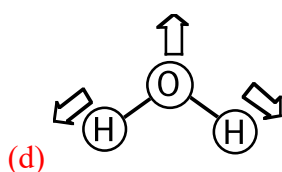
分析法各論 93 の解説を参照。

正解を挿入した問題文が解説となる。

- **ストークス光, アンチストークス光**：入射光と同じエネルギーで散乱するのをレイリー散乱と呼び，入射光と異なるエネルギーで散乱するのをラマン散乱という．ラマン散乱の中で，散乱光のエネルギーが低い光をストークス光とよび，散乱光のエネルギーが高い光をアンチストークス光と呼ぶ．ストークス光の強度が大きい。
- **レイリー散乱**：波長に比べて十分小さい微粒子による光の散乱で，波長の変化が生じないもの。
- **ノッチフィルター**：決まった周波数のみをカットするフィルターで，レイリー散乱を除去することに使われる。
- **コールドフィルター**：防熱のためのフィルターで，キセノンランプ，水銀ランプ，ハロゲンランプなどの高温発熱体の光源を使用するとき用いられる。
- **バンドパスフィルター**：誘電体多層膜により特定の波長の光を透過する機能を有する．一例として太陽光に含まれる $H\alpha$ 線のみを透過する $H\alpha$ フルター等がある。
- **エッジフィルター**：ある周波数以上の光をカットする。
- **偏光フィルター**：細長い分子や結晶などが向きを揃えて配列させ，その方向に沿った振動成分のみを透過する性質を有する。

問 103 次の図 (a)～(f) は，二酸化炭素および水分子における振動モードを表したものである．このうち赤外活性モードだけをすべて含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい。





1. (a) (f), 2. (c) (d) (f), 3. (a) (d) (f), 4. (b) (c) (d) (e) (f), 5. (a) (b) (c) (d) (e) (f)

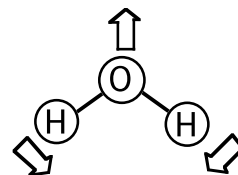
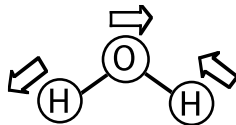
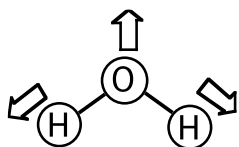
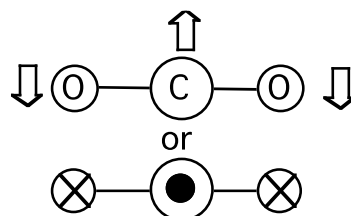
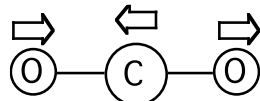
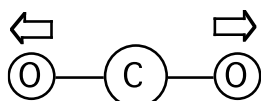
解説：(分析法各論 1 0 3)

解答 4

(基礎 8 3)

基礎 1 4 の解説を参照.

- 二酸化炭素と水の振動モード：二酸化炭素，水ともに対称伸縮モード，反対称伸縮モードと変角モードがある．その中で赤外活性なモードは，二酸化炭素の反対称伸縮モードと変角モード，および水の対称伸縮モード，反対称伸縮モードと変角モードであり，ラマン活性なモードは，二酸化炭素の対称伸縮モードおよび水の対称伸縮モード，反対称伸縮モードと変角モードである．



対称伸縮モード

反対称伸縮モード

変角モード

問 1 0 4 表面振動分光法に関する (a)～(f) のうち適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 表面では垂直方向に対して反転対称性が破れるので，通常は赤外不活性なモードでも赤外吸収を用いて観測できる場合がある．
- (b) 高感度反射法では，赤外光の入射角度が 0 度（垂直入射）に近いほど表面に敏感な検出が可能となる．
- (c) 表面増強ラマン散乱では，金属微粒子間の非常に大きな電場を利用するので，高感度であり，単一分子の振動分光も可能であるとされている．
- (d) ラマン散乱では非常に強いレーザー光を試料に照射し，周波数シフトした光を検出するが，通常は強度がより強くかつ高エネルギー側に現れるラマン散乱光を検出する．
- (e) ラマン散乱では，レーザー光のエネルギーが分子の電子励起のエネルギーに近いと散乱断面積が小さくなる．

(f) 全反射分光法では、プリズムの屈折率が高いほど全反射界面におけるしみだし長は小さくなり表面敏感となる。

1. (b) (c) (d), 2. (a) (c) (f), 3. (a) (d) (f), 4. (a) (c) (e), 5. (a) (c)

解説：(分析法各論 104) 解答 2

基礎 14 および分析法各論 93 の解説を参照。

- 高感度反射法 (IR-RAS)**：金属表面に光を入射させると法線方向の電場が増強されることを利用する。すなわち、入射光と金属面上の法線により形成される平面を入射面として、その面内で振動する波（平行偏光，p 偏光）を大きな入射角で入射したとき、表面に存在する分子は光の電場と強く相互作用し、強い赤外吸収が検出される。
- 表面増強ラマン散乱 (SERS)**：ラマン散乱の特別な場合で、ピリジンなどの分子が銀などの金属表面（表面粗さが必要な場合が多い）に吸着したとき、そのラマン散乱強度が $10^2 \sim 10^6$ 倍増大するという現象をいう。
SERS の機構は大きく分けて次の 2 つが考えられている。
電磁効果はサブ μm 程度の表面粗さが存在することによって表面プラズモンが励起され、入射光の表面電界および散乱光の輻射効果が増強される効果である。
化学効果は分子が金属表面に化学吸着することにより入射光と共鳴するような電子状態ができ、共鳴ラマン効果によってラマン散乱断面積が増大する効果である。
- ラマン散乱**：高エネルギー側に現れるラマン散乱光（反ストークス光）は強度が小さいので、通常ストークス光を検出する。分析法各論 102 の解説を参照。
- 共鳴ラマン散乱分光**：共鳴ラマン散乱分光を用いれば、振動準位のみならず電子的な遷移についての情報を得ることができる。このときは光源として波長可変レーザーを用いることが望ましい。
- 全反射分光法 (Attenuated Total Reflectance)**：赤外線を通す高屈折率物質で作られたプリズム（シリコンやダイヤモンドなど）の表面に試料を吸着し、赤外光をプリズムと試料の界面で全反射させる。プリズム表面から約 $1\mu\text{m}$ 程度の深さまで赤外光が潜り込むエバネッセント場を利用し、試料の赤外吸収スペクトルを測定する。

問 105 電子線マイクロアナライザー (EPMA) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 微量水素の検出が可能である。
- (b) 固体無機物分析に多く利用されている。
- (c) X 線検出感度は入射電子エネルギーに比例する。
- (d) 電子線の照射により励起された特性 X 線を利用して組成分析ができる。
- (e) 電子線走査や試料駆動しながら特性 X 線検出することにより元素分布を表示できる。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 105) 解答 5

分析法各論 5, 6 の解説を参照.

特性 X 線は, 内殻電子をイオン化するのに十分なエネルギーの電子を固体表面に照射したときに, 内殻準位にホールが生成され, このホールに上の準位の電子が落ち, 準位間の結合エネルギー差に等しいエネルギーを持って発生する. この X 線の波長 (エネルギー) と X 線光量子の数を測定することにより, また, 入射電子を細いビームにすることにより, 微小領域の組成分析ができる. 入射ビームあるいは試料ステージの走査により組成分布も得られる.

EPMA の特徴 (分析法各論 5, 105, 107)

☆ 0.1~1 μm 領域の組成分析が可能である.

☆ 10 μm ~20 cm 領域の組成分布が分かる.

☆ Be より原子番号の大きい元素が定量性よく分析できる.

☆ 検出限度濃度は, 元素・試料状態によって異なるが, 一部の例外を除いて 0.01~0.0001 wt である.

☆ 特性 X 線の波長から, 化学結合状態の情報もある程度得られる.

☆ 全ての固体試料が分析でき, 装置も分析技術も良く発達しており信頼性の高い分析法である.

問 106 電子線マイクロアナライザー (EPMA) に関する次の文章中の(a)~(e)に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

EPMA の特性 X 線検出には一般的に (a) 分光器が使用されており, 走査電子顕微鏡 (SEM) にエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) を搭載した装置と比較して大型の分析装置である. この分光器では (b) により特性 X 線がブラッグ反射され検出器で計測される. 検出器はガス比例計数管が使用されているが X 線が入射する検出器窓にはベリリウム膜と軽元素用に (c) 膜が使用されている. EPMA 機能の特長のひとつは (d) が搭載されていることである. これにより物質表面の変色等の分析が可能である. 一般的に EPMA の試料室は真空中に保たれており, 真空排気にはターボ分子ポンプや (e) ポンプが使用されている.

1. (a) エネルギー分散型, (b) 回折格子, (c) セラミックス, (d) 走査トンネル顕微鏡, (e) 拡散
2. (a) 波長分散型, (b) 分光結晶, (c) 高分子, (d) 光学顕微鏡, (e) ロータリー
3. (a) エネルギー分散型, (b) 回折格子, (c) 高分子, (d) 走査トンネル顕微鏡, (e) 拡散
4. (a) 波長分散型, (b) 分光結晶, (c) 高分子, (d) 光学顕微鏡, (e) 拡散
5. (a) 波長分散型, (b) 分光結晶, (c) セラミックス, (d) 光学顕微鏡, (e) ロータリー

解説：(分析法各論 106) 解答 4

分析法各論 5, 6 の解説を参照.

正解を挿入した問題文が解説となる。

EPMA の装置は電子銃、試料ステージ、光学顕微鏡、X線分光検出器、電子線検出器、真空排気系、および制御、データ処理部から構成される。電子銃は電圧、電流、ビーム径が任意に設定でき（およそ1~30 kV, 5 pA~10 μ A, 5 nm~300 μ m）、二次元走査もできる。試料ステージは10~200 mmの可動範囲をもち μ mの位置精度を有している。XYZのほかに回転や傾斜機能のある装置もある。試料の観察、分析位置の決定、X線分光器の焦点合わせには、光学顕微鏡を用い、分析中も常時観察できるように工夫されている。X線分光検出器は、わん曲単結晶や人工積層膜、および比例計数管を用いて非常に高精度に分光検出する。4~5種の分光結晶で波長走査しBe以上の全元素をカバーする。また電子検出器は、二次電子、反射電子を検出し走査電子顕微鏡としての能力を持っており、これらの走査像と対応した元素分析ができる。

- 波長分散型 X 線分光器 (WDS)** (分析法各論 1 0 6) : WDS では 4~5 種の分光結晶(わん曲単結晶や人工積層膜など)により特性X線がブラッグ反射され検出器で計測される。検出器はガス比例計数管が使用されているが X 線が入射する検出器窓にはベリリウム膜と軽元素用に高分子膜が使用されている。
- エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS)** (分析法各論 1 9, 1 1 0) : EDS に用いられている X 線検出器は、シリコン単結晶に微量のリチウムをドープした半導体検出器 (SSD) である。この検出器は、X 線が入射するとその X 線のエネルギーに比例した電荷を発生させる。この電荷は電界効果型トランジスタ (FET) で蓄積され、電荷量に比例した波高値をもつパルス電圧に変換される。これをマルチチャンネルアナライザー (MCA) で波高値ごとのパルス数として計測し表示する。これにより横軸に X 線エネルギー、縦軸に X 線フォトン数をとったスペクトルができる。

問 1 0 7 電子線マイクロアナライザー (EPMA) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) EPMA による半定量分析には標準試料が必要である。
- (b) EPMA では入射電子エネルギーによって分析領域が変わる。
- (c) EPMA では分析試料が電子ビームによる熱ダメージを受けることがある。
- (d) EPMA では特定元素において微小部状態分析が可能である。
- (e) EPMA による微量炭素の定量分析には原子番号、吸収、蛍光励起の補正 (ZAF 定量補正法) が適している。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説 : (分析法各論 1 0 7) 解答 4

分析法各論 5, 7 の解説を参照。

- 半定量分析** : 定性分析チャートから未知試料の含有量を算出する分析方法。純物質等のライブラリーを用いて全成分の定量結果を算出する。

●**EPMA による定量分析**（分析法各論 6， 1 9， 1 0 7）：EPMA の定量分析は，成分量が既知の標準試料と未知試料（分析試料）の X 線強度比を利用して行う．ただし実測定値には種々の要因による影響で比例関係が成立しない場合があり，未知試料の重量濃度はその要因を加味した補正係数を掛けて求める．その定量補正には ZAF 補正が最もよく利用され，つぎの効果を補正する．

Z（原子番号効果）：入射電子エネルギーが一定でも物質の平均原子番号の違いにより電子線の侵入領域は異なり，X 線の発生寄与率が異なる．

A（吸収効果）：物質内部で発生した X 線が物質から脱出するまでに吸収を受ける度合いは，発生深さ以外にも構成元素によって異なる．

F（蛍光励起効果）：物質から発生する X 線は，入射電子により励起されたもの以外に，他の構成元素の X 線により二次的に励起されるものも含まれ，その蛍光励起量が異なる．

●**EPMA の特徴**

- ☆ 0.1～1 μm 領域の組成分析が可能である．
- ☆ 10 μm ～20 cm 領域の組成分布が分かる．
- ☆ Be より原子番号の大きい元素が定量性よく分析できる．
- ☆ 検出限度濃度は，元素・試料状態によって異なるが，一部の例外を除いて 0.01～0.0001wt である．
- ☆ 特性 X 線の波長から，化学結合状態の情報もある程度得られる．
- ☆ 全ての固体試料が分析でき，装置も分析技術も良く発達しており信頼性の高い分析法である．

問 1 0 8 走査電子顕微鏡（SEM）に関する適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) SEM に利用される反射電子は主に弾性散乱電子と非弾性散乱電子に分類できる．
- (b) SEM に利用される二次電子とは一般的に 50 eV 以下の低いエネルギーの電子を指す．
- (c) SEM に利用される電子として主に二次電子と反射電子があるが，二次電子は反射電子に比べて物質の組成情報を多く有している．
- (d) SEM に利用される加速電圧は一般的に数 100 V から数 100 kV である．
- (e) SEM に利用される一次電子とは電子源より発射された電子ビームを指す．

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (c) (b) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：（分析法各論 1 0 8）

解答 2

準備中

問 1 0 9 走査電子顕微鏡(SEM)に関する次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

SEM の電子源は主に電界放出型、(a) 型の 2 種類に分類される。この中で輝度が高い電子源は (b) 型である。(b) 型電子源はサーマルタイプと (c) タイプに分類され、近年のサーマルタイプではタングステンティップに酸化ジルコニウムを被覆させた (d) タイプが主流となっている。

1. (a) 熱電子放出, (b) 電界放出, (c) コールド, (d) LaB₆
2. (a) 熱電子放出, (b) 電界放出, (c) ショットキー, (d) コールド
3. (a) 熱電子放出, (b) 電界放出, (c) コールド, (d) ショットキー
4. (a) ショットキー, (b) 熱電子放出, (c) コールド, (d) LaB₆
5. (a) ショットキー, (b) 電界放出, (c) コールド, (d) 熱電子放出

解説：(分析法各論 1 0 9) 解答 3 (技術 5 7)

問 1 1 0 エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) に関する適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) EDS は主に半導体検出器を利用したものである。
- (b) 波長分散型 X 線分光器 (WDS) に比較してエネルギー分解能が高い。
- (c) シリコンリチウム検出器は冷却不要である。
- (d) シリコンドリフト検出器 (SDD) はシリコンリチウム検出器に比べて高計数率が特長である。
- (e) EDS は WDS に比較して多数の元素が同時分析できる点が特長である。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (a) (b) (d), 5. (a) (c) (e)

解説：(分析法各論 1 1 0) 解答 3 (技術 5 8)

分析法各論 5, 1 9 の解説を参照。

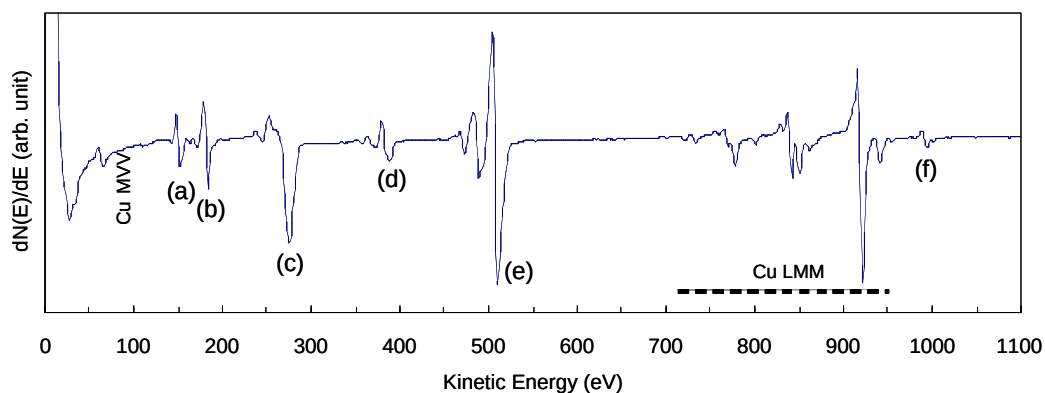
●エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) : EDS に用いられている X 線検出器は、シリコン単結晶に微量のリチウムをドーピングした半導体検出器 (SSD) である。この検出器は、X 線が入射するとその X 線のエネルギーに比例した電荷を発生させる。この電荷は電界効果型トランジスタ (FET) で蓄積され、電荷量に比例した波高値をもつパルス電圧に変換される。これをマルチチャンネルアナライザー (MCA) で波高値ごとのパルス数として計測し表示する。これにより横軸に X 線エネルギー、縦軸に X 線フォトン数をとったスペクトルができ、多数の元素を同時に分析することができる。

●透過電子顕微鏡 (TEM) における EDS の定量分析 : TEM 観察に用いる薄膜試料においては、

入射電子の試料中の拡散はバルク試料ほど大きくない．そのため，X 線の吸収や蛍光励起などのいわゆる ZAF 補正を必要としない Cliff-Lorimer 法（薄膜近似法）が提案されている．

- シリコンドリフト検出器（SDD）：ベルチェ冷凍機（異なる金属を結合し電圧をかけると，接合点で熱の吸収，放出が起こるベルチェ効果を利用）を用いたシリコン半導体 X 線検出器．液体窒素冷却のシリコンリチウム半導体検出器に劣らないエネルギー分解能を有し，高計数率測定が可能である．

問 1 1 1 大気から導入直後の銅試料の典型的なオージェスペクトルを下図に示す．銅以外の表面汚染によるピークが観測されている．(a)～(f) で示したオージェピークの適切な組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．



1. (a) Na KLL, (b) Cl LVV, (c) C KLL, (d) N LVV, (e) O KLL, (f) S LVV
2. (a) C KLL, (b) O KLL, (c) S LVV, (d) Cl LVV, (e) Na KLL, (f) N KLL
3. (a) C KLL, (b) N KLL, (c) O KLL, (d) Na KLL, (e) S LVV, (f) Cl LVV
4. (a) S LVV, (b) Cl LVV, (c) O KLL, (d) N KLL, (e) C KLL, (f) Na KLL
5. (a) S LVV, (b) Cl LVV, (c) C KLL, (d) N KLL, (e) O KLL, (f) Na KLL

解説：（分析法各論 1 1 1） 解答 5

- オージェスペクトルからの元素の同定：各元素の AES ピークは唯一のピークを持つのではなく，電子軌道に応じた複数のサブピークを持っており，全元素のオージェピークのエネルギー値を示す表と，それぞれの元素の単体試料より得られたオージェスペクトルをまとめた標準スペクトル集が用意されている．すなわち，オージェ遷移には，LMM の他にも KLL，MNN などの遷移があり，最外殻が価電子帯（Valence Band）を形成する場合に LVV のように記述することもある．

また，エネルギー値のみでなく，ピークの形状自身も元素同定を行う際の重要なポイントとなる．よく知られている例として C（ピーク(c)）や O（ピーク(e)）は非常に特徴のある形状をしており，エネルギー値なしでも容易に同定することができる．

問 1 1 2 オージェ電子分光法による深さ方向分析について次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

深さ方向分析を行う時に高い深さ分解能を得るためには、(a) の加速電圧を 1 kV 以下にする、試料を (b) する、(c) の小さい (d) のオージェピークを用いて測定する等の工夫が必要である。

1. (a) イオンビーム, (b) 冷却, (c) 非弾性平均自由行程, (d) 高エネルギー
2. (a) 電子ビーム, (b) 回転, (c) 相対感度係数, (d) 高エネルギー
3. (a) イオンビーム, (b) 回転, (c) 非弾性平均自由行程, (d) 低エネルギー
4. (a) イオンビーム, (b) 回転, (c) 非弾性平均自由行程, (d) 高エネルギー
5. (a) 電子ビーム, (b) 冷却, (c) 相対感度係数, (d) 低エネルギー

解説：(分析法各論 1 1 2) 解答 3

(a)は、加速電圧の条件が 1 kV 以下と記されているので、励起用一次ビームの電子ビームではなく、スパッタリング用イオンビームのことである。もし XPS の深さ方向分析であるならば、オージェピークを測定することは少なく、測定対象としては光電子ピークと言うべきだが、その場合の XPS においてであってもこの文脈ではイオンビームである。

(b)は、回転が正解だが、InP/GaInAsP 系の薄膜試料のように、試料を冷却すると飛躍的に深さ分解能が向上する場合がある。したがって、回転、冷却のどちらも正解である。

(c)と(d)は、信号強度のことではなく分析深さに関する記述である。したがって、非弾性平均自由行程の小さい低エネルギーのオージェピーク。この範囲に入っているのは 3. だけである。

問 1 1 3 深さ方向分析について次の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

通常のイオンスパッタリングを用いる深さ方向分析のほかに、機械的に (a) を行う方法、スパッタクレータの (b) を用いる深さ方向分析の方法等が挙げられる。いずれの場合も、多層薄膜試料等の断面を (c) して露出させ、(d) を行い深さ方向の元素組成分布を求める方法である。

1. (a) 断面研磨, (b) 底面, (c) 拡大, (d) 線分析
2. (a) 斜め研磨, (b) エッジ, (c) 縮小, (d) 面分析
3. (a) 断面研磨, (b) エッジ, (c) 拡大, (d) 面分析
4. (a) 断面研磨, (b) 底面, (c) 鏡面加工, (d) 点分析
5. (a) 斜め研磨, (b) エッジ, (c) 拡大, (d) 線分析

解説：(分析法各論 1 1 3) 解答 5

(a) は、文脈から研磨に関することが分かる。界面と薄膜内部の組成分布を求めるのが深さ方向

分析の目的なので、断面を拡大して露出させる必要がある。したがって、斜め研磨が正しい。(b) は、(a) 同様拡大した断面である必要があり、底面またはその近傍ではなく、試料最表面から基板まで露出しているエッジが正解。精確を期するためには、触針計などで、クレーターエッジの勾配を測定すると良い。

(c) は、(a) の説明の通り拡大が正解。

(d) は、面分析でも深さ方向分析は可能だが、a～d の組合せから線分析を選択する。

問 1 1 4 厚みが 50 nm の SiO_2 となっているはずの薄膜を含む多層膜を、オージェ電子分光分析によって、Ar エッチングしながらの深さ方向分析を行った。このとき SiO_2 層の組成が Si:O=1:1 となった。(a)～(e) に示す原因と対策の中から適切と考えられる組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

(a) 薄膜の作成条件が不適切だった可能性がある。薄膜の作成条件と再現性についての確認を行う。

(b) 入射電子ビームの加速電圧が 15 kV と高すぎたために、試料損傷が激しかった可能性がある。3 kV 程度に加速電圧を下げて測定を行ってみる。

(c) 入射電子の電流密度が高過ぎたために測定中に解離を起こしていた可能性がある。電流を減らし、さらにビームを例えば 50 μm 角に走査しながら測定を行ってみる。

(d) Ar イオンビームの加速電圧が 4 kV と高すぎたために、試料損傷が激しかった可能性がある。1 kV 程度に加速電圧を下げて測定を行ってみる。

(e) 装置の感度係数が正しくない可能性がある。100 nm 程度の厚さを持つ熱酸化膜を参照試料として測定し、感度係数を求め直してみる。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (d) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 1 4) **解答 3**

この問題は、挙げられている数値は兎も角として、分析を実際に行ってみた時に直面する可能性がある問題を取り上げ、対処の仕方について問題としてみた。実際の場面では、原因を確実に一つに特定できる訳ではなく、幾つか挙げられる理由の中から一つ一つ可能性を潰していかなければならない。

●**試料の信頼性**：精確に定量評価が為されているという前提で議論を始めた場合である。実際に良く想定されることで、不純物元素が混在してしまった場合にこの様な事が起こる。例えば、 SiO_2 の他に SiC が出来てしまったために、Si の信号強度は維持されているが酸素の量は減ってしまっているような場合である。ちなみに、組成よりも膜厚が予定と異なってしまう場合が多い。

●**入射電子の電流密度**：感度の較正には成功しているが、測定条件を測定時間の問題に引きずられて短時間で切り上げようと考慮した様な場合に起こり得る。確かに測定時間は概ね投入電流に反比例するが、待ち時間に投入される分や、利用できる試料面積に制約がある様な時、

電流密度が上がるために試料損傷も起こりやすくなる。この場合、Si KLL オージェ電子ピークと O KLL オージェ電子ピークで定量評価を行うならば、ここまでの影響が現れることは少ないが、Si に LMM オージェ電子ピークを使っていたならば、微分形でピーク強度は還元された Si の状態では 8 倍近くまで拡大して観察されることがあり、エネルギー値を含めてピーク形状の観察が果たす役割は大きい。

- 入射電子のエネルギー**：入射電子のエネルギーが 15 kV 程度まで高いと、表面付近ではなく、かなり深くまで侵入する。それに対し、3 kV 程度では、表面付近に留まる率は遙かに高い。そのため、損傷を与える領域は 3 kV 程度の方がオージェ電子ピークを観察している領域に対しては高いと考えられる場合が多い。従って、15 kV という加速が大きすぎたから損傷が大きかったと考えるのは適当とは限らない。つまり、(c)の記述は適当とは言えない。ちなみに、50 nm という厚さは 15 kV の電子では大半が通り抜けることができ、電子が止まる時に周囲に沢山のエネルギーを伝達するという働きはこの厚さの範囲では 3 kV の方が大きい。
- Ar イオンビームの加速電圧**：スパッタリングと化合物の相性とでも云う様な問題で、多くの異相化合物を持っているような場合には、スパッタリング時に転移してしまう可能性が高くなる。TiO₂ の様な場合がこれに当たり、スパッタリング条件に対応して Ti₂O₃, TiO, Ti₂O・・・など多くの化学状態に転移してしまう。これに対して、SiO₂ や MgO, Al₂O₃ などではこうした転移先が無いために、還元されるならばいきなり Si, Mg, Al となる。Si の場合には、XPS で観察していると、界面付近では色々なことが起こっているが、そうではない限り SiO₂ を崩してはいないと考えられる。つまり、SiO₂ が解離するほどの条件はエッチングを行うイオンビームよりも、スペクトルを観察するために投入する電子に依っている可能性が高い。問題文の記述も適当とは言えない。
- 装置の較正**：測定の前に行っておくべき内容で先に装置の較正を行っておくべきであるが、やむを得ない事情で順序が逆になることもあるであろう。いつ較正を行ったかということが分かる様なドキュメントを保存しておき、較正からの時間が長い場合には、再較正を行うという考慮を払うべきである。

問 1 1 5 高倍率での走査オージェ電子分光分析に関する次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

一般に、オージェ電子分光法は励起に電子ビームを利用するため、真の二次電子や (a) 電子による高いバックグラウンドの上に、強度の小さいオージェピークが観測される。そのため、スペクトルは (b) モードで表示するのが一般的である。一方、面分析では各点でスペクトル測定を行うと、測定時間が著しく長くなるので、ピークエネルギーの信号強度 (S) と適当なバックグラウンドのエネルギーでの信号強度 (B) の差を測定する。したがって、通常の装置では (b) モードが適用できない。また、高倍率での面分析では、電子ビームを細く絞るために電流を (c) する必要がある、さらに信号強度が小さくなる。これらのことから、(d) 比を向上させるために、測定時間が長くなる。このため、高倍率で長時間測定する際は、測定位置の (e) に十分注意する必要がある。

1. (a) 弾性散乱, (b) 微分, (c) 大きく, (d) S/B, (e) 設定精度
2. (a) 弾性散乱, (b) 積分, (c) 小さく, (d) S/B, (e) 設定精度
3. (a) 非弾性散乱, (b) 微分, (c) 大きく, (d) S/N, (e) 時間変化
4. (a) 非弾性散乱, (b) 微分, (c) 小さく, (d) S/N, (e) 時間変化
5. (a) 非弾性散乱, (b) 積分, (c) 小さく, (d) S/N, (e) 時間変化

解説：(分析法各論 1 1 5) 解答 4

倍率の高いオージェ電子分光分析を行うと云うことは、必然的に短時間で高い S/N 比を求めることが可能な方法で測定することが要求される。装置側に問題が大きかった Harris(1968)や Weber(1967)の頃はスペクトルを微分することで大きなバックグラウンドからピークを抽出観察することが容易になったので、変調微分方式が一般的に利用される様になった。半定量分析を行うための感度係数が変調微分方式で与えられたため、今でも半定量評価が要る場合には測定結果のスペクトルを数値微分して扱うことは多い。

S/B 比は試料によって決まってしまう項であるが、これが測定できているか否かは十分に高い S/N 比 ($(S-B)/N = (S-B)/\sqrt{(S+B)}$) が得られることによって決まるものである。

倍率の高い観察時ほど、周囲気温と観察位置の環境温度の差に伴う熱膨張などの影響が大きくなり、電子ビームを照射している場所が時と共に移動する僅かな差が問題になる。そこで、高倍率観察では、同じ位置を観察し続けることができる範囲と許容度で測定の質が決まる。

問 1 1 6 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、先端の鋭い探針と試料の間に流れるトンネル電流が、探針・試料間の距離 r を変えたとき、 r に対して (a) で変化することを利用して、原子レベルの高い空間分解能を得ている。探針・試料間にかかるバイアス電圧を変化させて、電流－電圧曲線 (I-V 曲線) を測定することで、試料の局所的な (b) を調べることができる。また、(c) の過程を用いれば、例えば、探針・試料間に置いた分子の振動モードが計測される。トンネル電流の大きさは、トンネル障壁の高さと幅 (探針・試料間の距離) によるので、トンネル電流の距離依存性を調べることで、局所的な (d) に関する情報を得ること可能である。大気中で用いる探針は、PtIr など (e) 金属を用いる。真空中で用いる探針は、通常、W のワイヤを KOH 等の水溶液中で電解研磨して作製する。

1. (a) $1/r$, (b) 凹凸, (c) 弾性トンネル, (d) 仕事関数, (e) 酸化しやすい
2. (a) 指数関数, (b) 凹凸, (c) 非弾性トンネル, (d) 状態密度, (e) 酸化しにくい
3. (a) $1/r$, (b) 仕事関数, (c) 非弾性トンネル, (d) 状態密度, (e) 酸化しにくい
4. (a) 指数関数, (b) 状態密度, (c) 非弾性トンネル, (d) 仕事関数, (e) 酸化しにくい
5. (a) 指数関数, (b) 状態密度, (c) 弾性トンネル, (d) 仕事関数, (e) 酸化しやすい

解説：(分析法各論 1 1 6) 解答 4 (技術 5 9)

走査トンネル顕微鏡 (STM) では、図 1 のように原子尺度で先鋭化した探針を試料表面に近づけ、試料と探針間にバイアス電圧 V_t を印加する。試料・探針間の距離を s とすると、流れるトンネル電流 I_t は、 V_t が大きくないとき ($eV_t \ll \phi$)

$$I_t \propto \rho(E_F) \cdot (V_t/d) \cdot \exp(-\kappa\sqrt{\phi} \cdot s) \quad \dots(1)$$

と書けるので、 s に対して指数関数的に依存する。ここで ϕ は探針と試料の仕事関数 (ϕ_T と ϕ_S) の平均値であり (図 2 参照)、 κ は $1.0 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$ 程度の定数である。 $\rho(E_F)$ はフェルミ準位 E_F での試料の状態密度である。トンネル電流 I_t をバイアス電圧 V_t で微分すると、 eV_t が ϕ に比べて充分小さくなくとも

$$\frac{dI_t}{dV_t} \propto \rho(E_F + eV_t) \cdot \exp(-\kappa\sqrt{\phi} \cdot s) \quad \dots(2)$$

と書け、 E_F から eV_t だけ離れたエネルギー準位での状態密度を求めることができる。

(1) (2) 式から、トンネル電流の s 依存性を調べれば、仕事関数の平均値 ϕ を求めることができ、

$$\phi [\text{eV}] = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \left(\frac{d \ln I_t}{ds} \right)^2 = 0.00952 \cdot \left(\frac{d \ln I_t}{ds [\text{\AA}]} \right)^2 \quad \dots(3)$$

これまでは弾性トンネル過程のみを考えてきたが、探針と試料表面の間にある分子の振動などがトンネル電子によって励起され、その結果非弾性トンネルが起こる場合がある。特定の振動モードは V_t のある値で励起されはじめ、その結果 I_t が急激に変化する。それによってその振動エネルギーを知ることができる。

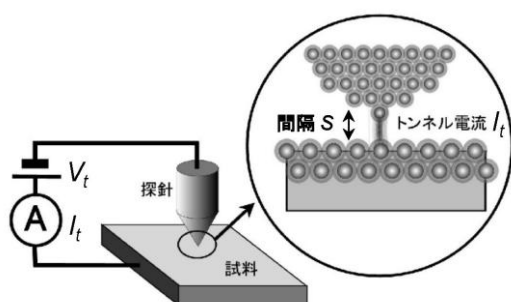


図 1.

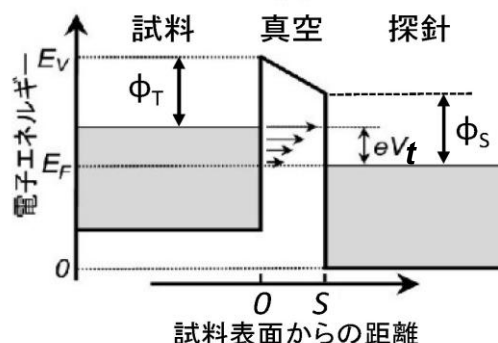


図 2.

問 1 1 7 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

実験室系の X 線回折測定では一般に、銅の (a) を入射 X 線として利用する。この (a) は主に $\text{CuK}\alpha_1$ 線と $\text{CuK}\alpha_2$ 線からなり、個々の (a) の強度で加重平均された $\text{CuK}\bar{\alpha}$ 線とも呼ばれる。 $\text{CuK}\bar{\alpha}$ 線の波長は (b) $\text{\AA}$ である。高分解能測定においては、完全結晶の

回折現象を利用したモノクロメータ・コリメータ（単にモノクロメータとも呼ばれる）結晶素子により、（ c ）と（ d ）された X 線を利用する．この場合には $\text{CuK}\alpha_1$ 線のみが取り出され、その波長は（ e ） Å である．

1. (a) 特性 X 線, (b) 1.54059, (c) 単色化, (d) 平行化, (e) 1.5444
2. (a) 特性 X 線, (b) 1.5444, (c) 単色化, (d) 平行化, (e) 1.54059
3. (a) 白色 X 線, (b) 1.5444, (c) 白色化, (d) 量子化, (e) 1.54059
4. (a) 白色 X 線, (b) 1.56059, (c) 規格化, (d) 量子化, (e) 1.54059
5. (a) 特性 X 線, (b) 0.7107, (c) 白色化, (d) 平衡化, (e) 0.7102

解説：(分析法各論 1 1 7) 解答 2 (技術 6 0)

技術 6 0 の解説を引用．

実験室で使用する X 線は、Coolidge 管など熱陰極から放出された熱電子を加速して金属ターゲットに衝突させて得られる特性 X 線 ($\text{K}\alpha$ 線) である．その金属ターゲットは多くの場合銅 (Cu) であるが、目的に応じてモリブデン (Mo,) 鉄 (Fe), クロム (Cr) が使用されることがある．銅の $\text{K}\alpha$ 線は、 $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ および $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ の電子遷移に対応してわずかに波長の異なる 2 種類の X 線 ($\text{K}\alpha_1$: 波長 1.54059 Å, および $\text{K}\alpha_2$: 波長 1.5520 Å) を含み、その強度比は 2 : 1 となっている． $\text{K}\alpha_1$ および $\text{K}\alpha_2$ の波長を分離できないときには、その強度に重み付け平均した波長 (1.5444 Å) を用いる．

高分解能測定では、使用する X 線の波長広がり制限するため完全に近い結晶で作製されたモノクロメータ素子により単色化され、 $\text{K}\alpha_1$ X 線のみが取り出される．

問 1 1 8 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1~5 の番号で答えなさい．

エピタキシャル成長した薄膜の結晶性を表現するパラメータとして、その（ a ）度合いを示すモザイク性がひとつの指標として用いられる．このモザイク性は積層方向の（ a ）を表す（ b ）成分と、表面面内での（ a ）を表すツイスト成分とで表現される．特に成長初期のごく薄い膜の時、エピタキシャル薄膜は基板に拘束され（ c ）を起こすことがある．このとき、エピタキシャル薄膜では格子変形のため、積層方向と面内方向とで格子定数が異なることになる．それぞれの方向の格子定数を独立に求めるため、（ d ）測定や In-Plane 測定といった測定技法が用いられる．AlAs-GaAs 系のように、結晶構造の変化を伴わずに連続的に組成が変わり、格子定数が変化する成分系を固溶体（または混晶）と呼ぶ．組成の変化と格子定数の変化が線形的な関係にあるとして考えるのが（ e ）であるが、このように格子変形による格子定数の変化の影響を考慮しないと組成評価を正しく行うことができない．

1. (a) 方位バラつき, (b) チルト, (c) 弾性変形, (d) 逆格子マップ, (e) ベガード則
2. (a) 方位バラつき, (b) チルト, (c) 平行移動, (d) 小角散乱, (e) フリーデル則

3. (a) 結晶の大きさ, (b) フラクタル, (c) 剥離, (d) 反射率, (e) フント則
 4. (a) 方位バラつき, (b) オフセット, (c) 弾性変形, (d) 小角散乱, (e) フリーデル則
 5. (a) 結晶の大きさ, (b) フラクタル, (c) 平行移動, (d) 逆格子マップ, (e) ベガード則

解説：(分析法各論 1 1 8) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる。

- エピタキシャル成長**：単結晶基板上に結晶方位が揃った単結晶の薄膜を成長させる方法。エピタキシで得られる得られる薄膜結晶は、バルクの結晶に比べ結晶性、純度ともに優れており、また極めて薄い結晶膜や複雑な多層の結晶構造を作り出せることから、特に化合物半導体の分野では不可欠な技術となっている。原料材料の形態、成長に利用する原理により、気相エピタキシ、液相エピタキシ、分子線エピタキシなどの手法がある。
- 逆格子マップ法**：結晶中にひずみが生じている場合、格子面間隔の変化だけでなく、格子面傾斜が基板のそれと異なることも考えられる。逆格子マップ法では、試料によって回折した X 線をさらにアナライザー結晶で回折させその強度を測定することにより、格子面間隔の変化によるものなのか、格子面傾斜の変化によるものなのかを区別する。試料とアナライザー結晶を独立に回転させることで、逆格子空間内の強度測定が可能になる。
- In-Plane 測定**：X 線回折法には測定する格子面の方向によって、Out-of-Plane 測定と In-Plane 測定の二つの手法がある。Out-of-Plane 測定は、試料表面に対して平行な格子面を評価する方法であるのに対して、In-Plane 測定は、試料表面に対して垂直な格子面を評価する手法である。
 In-Plane 測定は、X 線の入射角を全反射臨界角度付近($0.2 \sim 0.5^\circ$)の小さな角度に固定して測定するので、試料への X 線の侵入深さは数 10 nm であり、回折 X 線の信号は基板の影響を受けずに高精度に検出される。薄膜試料の構造解析に力を発揮する手法である。
- フリーデル則**：結晶による X 線、電子線などの反射強度が網平面の表裏に関して等しいことをいう法則。結晶自体の対称性が対称中心をもつ場合はもちろん、もたない場合にも回折現象はあたかも結晶が対称中心をもつかのように現われる。
- フント則**：原子の配置において、同じエネルギーの軌道に電子が配置する場合には、許される限りスピンを平行にして異なる軌道に入るという規則。フリードリッヒ・フントにより提案された。
- ベガード則**：混晶系と呼ばれる固溶体において、各組成の固溶量に比例して結晶の格子定数がほぼ比例して観察される現象を表わす法則。

問 1 1 9 スタティック二次イオン質量分析法 (static-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) static-SIMS は、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI) よりもフラグメンテーションが激しく生じるが、空間分解能に優れる。
 (b) static-SIMS は飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) でのみ測定できる。

- (c) static-SIMS では、一次イオンパルスが試料を衝撃すると、一次イオンは表面から数原子層までしか侵入しないため、表面数原子層もしくは数分子層からの信号が主である。
- (d) static-SIMS では、ダイナミック二次イオン質量分析法 (dynamic-SIMS) のような一次イオンによる化学的増感効果は得られにくい。
- (e) static-SIMS は、dynamic-SIMS よりも試料の照射損傷が少なく、分子イオンや大きなフラグメントが検出可能だが、これは static-SIMS の一次イオンのエネルギーが低いためである。

1. (a) (d), 2. (a) (e), 3. (b) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (e)

解説：(分析法各論 1 1 9) 解答 1

- 試料の照射損傷**：Static-SIMS の条件は測定終了までの一次イオン照射量を $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下に抑えること (Static 条件) であり、必ずしも一次イオンエネルギーを低くする必要はない。なお、Static 条件の根拠は、多くの有機分子の消滅断面積 σ の値が $10^{-12} \sim 10^{-14}$ cm² (分子量に依存) であることに基づく。
消滅断面積：TOF-SIMS で一次イオン 1 個を表面に衝撃した際、衝撃点を中心に損傷が広がるが、この損傷領域の大きさを消滅断面積 (損傷断面積) と呼ぶ。
- 空間分解能の MALDI との比較**：MALDI で使用されるレーザーのビーム径に比べ、TOF-SIMS で一次イオンとして使用される液体金属イオン (Bi, Ga など) のビーム径は数 10 nm まで微細化が可能であり空間分解能としては優れている。
- 質量分析法**：Static 条件による測定は質量分析計によらず可能である。ただし、Static 条件では生成量の少ない二次イオンを効率よく計測するには TOF-SIMS は優れている。
- 一次イオンの侵入深さ**：Static 条件で計測する信号は表面数原子層もしくは数分子層からが主であるが、一次イオンの侵入深さは Dynamic な条件と同じく一次イオンのエネルギーに依存するため数原子層とは限らない。
- 化学的増感効果**：Static 条件では一次イオンによる被覆は $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下と小さいため、その化学的増感効果は期待できない。

問 1 2 0 次の(1)から(6)の飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) についての記述を完成する適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (1) TOF-SIMS において、(a. 一次イオンのパルス幅, b. 加速電圧, c. 一次イオンの種類) は質量分解能に影響する。
- (2) 一次イオンパルスが試料を衝撃した際に発生する二次イオンは、(a. 質量, b. エネルギー分布, c. 電荷) を有し、質量分解能の劣化の原因となる。
- (3) TOF-SIMS のイメージング方式は、(a. 走査型, b. 投影型) と (a. 走査型, b. 投影型) があるが、現在主流となっているのは前者である。
- (4) TOF-SIMS で絶縁物試料を測定する場合、帯電が問題となるが、正イオン検出時は

(a. 正, b. 負), 負イオン検出時は (a. 正, b. 負) に帯電する。

(5) TOF-SIMS では, 単原子イオンと分子イオンで (a. エネルギー分布, b. 電荷, c. 角度分布) が異なるため, マスキャリブレーションは検出目的のイオン種を考慮して行った方がよい。

(6) TOF 型質量分析計は (a. 収差補正能, b. 分解能, c. 透過率) が高いため, 発生した二次イオンを有効に検出でき, スタティック SIMS に非常に適した質量分析計である。

- | | | | | | |
|-----------|--------|----------|----------|--------|-------|
| 1. (1) b, | (2) b, | (3) b-a, | (4) b-a, | (5) a, | (6) a |
| 2. (1) a, | (2) a, | (3) a-b, | (4) a-a, | (5) c, | (6) b |
| 3. (1) c, | (2) a, | (3) a-b, | (4) b-a, | (5) b, | (6) a |
| 4. (1) a, | (2) b, | (3) a-b, | (4) a-a, | (5) a, | (6) c |
| 5. (1) a, | (2) c, | (3) b-a, | (4) a-b, | (5) c, | (6) c |

解説 : (分析法各論 1 2 0) 解答 4

(1) TOF-SIMS で計測される質量スペクトルは, 発生した二次イオンの検出器までの到達時間分布に対して時間軸を質量に変換したものであり, 質量分解能を向上するには各質量ピークをシャープにする必要があり, そのためには一次イオンパルスの時間幅を短くすることが重要である。

(2) 発生した二次イオンにはエネルギー (初速) のばらつきがあり, その僅かな速度の違いにより検出器への到達時間に差が生じるため質量分解能劣化の原因となる。

(3) 一次イオンとして使用される液体金属イオン (Bi, Ga など) のビーム径は数 10 nm まで微細化が可能であるため, 現在の TOF-SIMS (デュアルビーム) によるイメージング方式は走査型が主流となっている。

(4) 試料の帯電は検出する二次イオンの極性に依らず, 試料から二次電子が放出されることによる正への帯電である。

(5) 一般に分子イオンのエネルギー分布は原子イオンに比べてシャープであり, 同定すべきイオンが原子か分子かで, 質量校正に用いる既知イオンも統一した方が良いとされる。

(6) 収差補正能, 分解能, 透過率の全てにおいて, パルス一次イオンによる TOF 型質量分析計は優れているが, 二次イオンの収集効率に寄与するのは透過率である。

問 1 2 1 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) のスタティック限界 (static limit) に関する以下の説明文で, (a)~(c) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

TOF-SIMS で一次イオン 1 個を表面に衝撃した際, 衝撃点を中心に損傷が広がるが, この損傷領域の大きさを (a) と呼ぶ。イオンを多数照射すると, 損傷領域は増加するが, 損傷領域の面積割合が 1% 程度になるドーズ量を static limit と呼び, 一般に約 (b) ions/cm² である。例えば, 10 μm × 10 μm の領域を, 1.6 nA (at DC mode) の一次イオンビームで, パルス幅 10 ns,

パルスレート 10 kHz で測定した場合，約 (c) 秒で static limit に達する．ただし，電子の素電荷を 1.6×10^{-19} C とする．

- | | | |
|-----------------|------------------------------|----------------|
| 1. (a) イオン化断面積, | (b) $10^9 \sim 10^{10}$, | (c) 60 ~ 600 |
| 2. (a) イオン化断面積, | (b) $10^{12} \sim 10^{13}$, | (c) 1 ~ 10 |
| 3. (a) 損傷断面積, | (b) $10^{12} \sim 10^{13}$, | (c) 300 ~ 3000 |
| 4. (a) 損傷断面積, | (b) $10^{12} \sim 10^{13}$, | (c) 1 ~ 10 |
| 5. (a) 散乱断面積, | (b) $10^9 \sim 10^{10}$, | (c) 60 ~ 600 |

解説：(分析法各論 1 2 1) 解答 4

TOF-SIMS で一次イオン 1 個を表面に衝撃した際，衝撃点を中心に損傷が広がるが，この損傷領域の大きさを損傷断面積 (damage cross section)，あるいは消滅断面積 (disappearance cross section) と呼ぶ．固体表面の原子密度が 10^{15} atoms/cm² 程度，スパッタ収率が 1~10 であるとする．損傷領域の面積比が 1% となる 10^{13} atoms/cm² 程度に抑えるためには一次イオンのドーズ量は $10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下 (Static limit) にしなければならない．例えば， $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の領域を，1.6 nA (at DC mode) の一次イオンビームで，パルス幅 10 ns，パルスレート 10 kHz で測定した場合，ドーズレート (単位時間当たりのドーズ量：ions/cm²・s) は，

$$1.6 \times 10^{-9} (\text{A}) / 1.6 \times 10^{-19} (\text{C}) \times 1 \times 10^{-8} (\text{s}) \times 10^4 (\text{s}^{-1}) / 10^{-6} (\text{cm}^2) = 10^{12} (\text{ions/cm}^2 \cdot \text{s})$$

となる．したがって，一次イオンの照射時間は 1~10 秒で Static limit の $10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² に達する．

問 1 2 2 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) におけるクラスターイオンの効果として，適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか．下の 1~5 の番号で答えなさい．ただし，クラスターイオンは，巨大アルゴンクラスターイオンを除くとする．

- (a) クラスターイオンは，多くの原子で一度に衝撃するため，帯電が激しい．
- (b) クラスターイオンで損傷を低減できる理由の 1 つは，クラスターの 1 原子あたりのエネルギーが低いためである．
- (c) クラスターイオンを用いると，二次イオン収率が向上するが，これはスパッタ収率の向上よりは，二次イオン化率向上の効果が大きいためである．
- (d) クラスターイオンは，電子衝撃型のイオン源を用いるため，ビームの細束化が難しいのが短所である．
- (e) クラスターイオンは，単原子イオンに比較して損傷が少なく，スパッタレートも著しく低下する．

1. (b) (c) (d), 2. (a) (e), 3. (b) (c), 4. (c) (e), 5. (b)

解説：(分析法各論 1 2 2)

解答 5

- 二次イオン化率：クラスターイオンは有機物に対してはスパッタ収率を飛躍的に向上させ、その結果二次イオン収率を高める効果は大きい、無機物に対しては逆にスパッタ収率は小さくなる場合も知られている。一方で二次イオン化率はターゲット表面の化学状態やバルクとの相互作用に依存する要素も大きく、必ずしもクラスターイオンを用いることでイオン化率が向上するとは限らない。
- 損傷を低減できる理由：クラスターイオンによるダメージの低減は有機物で効果が大きく、それはダメージが蓄積されるよりもスパッタされる速度が速い（スパッタ収率が大きい）ためである。スパッタ収率が大きくなる理由の一つとして、クラスターイオンはターゲットに衝突した瞬間にばらばらの原子になり、ランダムな方向へとエネルギーが分散するが 1 原子当たりのエネルギーが数～数 10eV と低いためにその軌跡は表層付近にとどまり、多くの分子や原子を表面側に弾き飛ばすこと（非線形効果）が考えられる。
- 帯電：クラスターイオンにより、試料の帯電が激しくなるという報告はない。
- スパッタレート：クラスターイオンではダメージの低減とスパッタ収率の向上が期待され、その結果スパッタレートも速くなること予想される。
- ビームの細束化：クラスターイオンが GCIB（ガスクラスターイオンビーム）や C₆₀ を指すなら、電子衝撃イオン化であり、液体金属イオン源などに比べて微細化は困難と考えられるが、近年 Au³⁺や Bi³⁺などは Ga⁺に匹敵する面分解能が得られるようになっている。

問 1 2 3 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

一般に X 線の波長領域では物質の屈折率は 1 よりわずかに小さいため、大気中から物質表面へ低い視斜角度で入射された X 線は全反射を起こし物質中に僅かな距離しか侵入せず、表面を伝播する。この全反射を起こす最大の角度を (a) と呼ぶ。入射 X 線に CuK α 線を用いた場合、臨界角度は普通 (b) 程度で、X 線の波長が (c) ほど大きく、また、物質が重元素で構成され密度が (d) ほど、すなわち物質の平均電子密度が (e) なるほど大きくなる。

1. (a) 全反射臨界角度, (b) 0.2°～0.5°, (c) 長い, (d) 高い, (e) 高く
2. (a) 全反射臨界角度, (b) 0.2°～0.5°, (c) 長い, (d) 低い, (e) 高く
3. (a) 全反射臨界角度, (b) 5°～10°, (c) 短い, (d) 低い, (e) 高く
4. (a) 全反射臨界角度, (b) 5°～10°, (c) 長い, (d) 高い, (e) 低く
5. (a) ブラッグ角度, (b) 0.2°～0.5°, (c) 長い, (d) 高い, (e) 低く

解説：(分析法各論 1 2 3)

解答 1

(基礎 8 4)

正解を挿入した問題文が解説となる。

分析法各論 7 9 の解説を引用。

X 線の屈折：X 線は電磁波であるので物質中では真空とは異なる屈折率を持つ。屈折率は n

$=1-\delta$ と表され、 δ は波長 $1\text{\AA}$ 程度の X 線に対して $10^{-5}\sim 10^{-6}$ 程度であり、屈折率 n はわずかに 1 より小さい。真空との屈折率差 δ は質量密度、構成原子の種類、波長などに依存する。(技術 8 2)

屈折率が 1 より小さい場合は、物質への X 線の入射角度によっては全反射が生じる。全反射が生じる臨界入射角度は $\theta_c=(2\delta)^{1/2}$ であり、通常 $0.2\sim 0.5^\circ$ となっている。臨界入射角度では入射した X 線は試料表面に沿って伝搬するため、表面近傍における回折を行うことが出来る。また X 線を細く絞りの入射角度を臨界角から少し大きくすると、X 線が試料に侵入する深さを数 nm 程度にでき、薄膜試料の下地や基板からの信号を減少させることが出来る。また入射角度を変えることで深さ方向分析が可能である。(面内回折法、In-Plane 測定)(分析法各論 7 9, 8 2)

X 線は物質中では主として電子と相互作用する。物質中に重元素が多く密度が高ければ電子も多く、屈折、吸収、散乱が強く生じる。

問 1 2 4 X 線を用いて表面・界面を評価する有効な手法として X 線反射率法 (XRR) がある。

この手法は、表面に極浅い角度で X 線を入射し、表面・界面で散乱された X 線の強度を観測する。次の記述 (a)~(e) のうち、XRR の特徴説明として適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 非破壊で多層膜の評価ができる。
- (b) 数 nm~1 μm 程度の膜の厚さを評価できる。
- (c) 多層膜の各層の組成が既知であれば、密度を評価できる。
- (d) 表面および界面の粗さ(ラフネス)を評価できる。
- (e) ガラスのような非晶質の材料や可視光に不透明な金属などの膜にも適用できる。

1. (a) (b), 2. (a) (b) (c), 3. (d), 4. (c) (e), 5. (a) (b) (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 2 4) **解答 5**

分析法各論 8 2 の解説を引用。

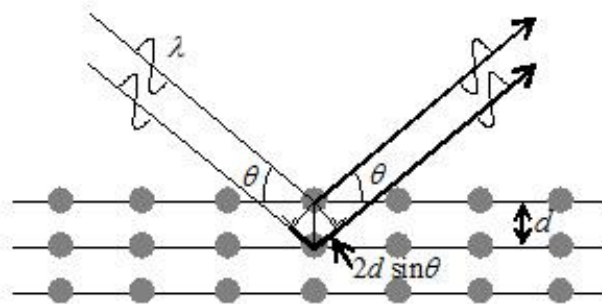
X 線反射率法：物質中の電磁波の伝播速度は真空中とは異なり、X 線領域では屈折率が 1 よりわずかに小さい。屈折率はほぼ物質中の電子数密度によって決まる。したがって原子の種類／組成、充填率、密度と関係がある。異なる屈折率を持つ物質間境界では電磁波の反射屈折が生じる。屈折率の異なる物資の界面が存在すれば、結晶質である必要はない。

複数の界面による反射の干渉により反射電磁波の回折が生じる。界面が平坦であれば明瞭な回折が観測されるが、凹凸・組成傾斜など不明瞭な界面でも不明瞭とはなるが回折が観測され、解析することにより界面の凹凸・組成傾斜の幅を推定することが出来る。

問 1 2 5 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

結晶中では、原子または原子の集まりが周期的に配列して空間格子を作っており、特定方向への X 線の散乱が干渉して互いに強め合う. この現象は (a) と呼ばれる. その干渉が強めあう条件は、 $2d\sin\theta = \lambda$ (d : 格子面間隔, λ : 入射 X 線の波長) で与えられ、この条件を (b) 条件と呼ぶ (図を参照). この式を変形すると $\sin\theta = \lambda / 2d$ となり、波長 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (0.154 nm) とすると、 $d =$ (c) より短い周期を観測できないことがわかる. この現象は干渉によるものであるので、干渉に寄与する散乱体の周期配列が広い範囲 (この大きさを結晶子サイズとよぶ) に亘っていれば散乱強度は強くなり、また回折ピークの幅は狭くなる. この関係を利用し、多結晶体の X 線回折ピークの幅から結晶の大きさを経験則に基づき近似的に求める式が $D = K / b \cos\theta$ で与えられ、これを Scherrer の式という. (D : 結晶子サイズ, K : 定数, λ : X 線波長, θ : 結晶子サイズに拠る回折ピークの広がり (ラジアン単位), θ : ブラッグ角) このとき、個々の結晶は、結晶粒界や転位などの結晶欠陥により区切られていると考え、結晶中で (d) だけの散乱を起こすとして考える、運動学的回折理論が適用される.

一方、完全性の高い単結晶からの回折を考える場合、結晶中で多重散乱を考慮する必要がある、その多重散乱を考慮して回折現象を考える理論を動力学的回折理論と呼ぶ. この理論においては、どんなに大きな結晶であっても、その回折幅は (e) 値を持つことが導かれ、その理論幅と実測の回折幅を比較することで結晶の完全性からの乱れを評価することができる.



- | | | | | |
|------------|-----------|--------------------------|-----------|----------|
| 1. (a) 回折, | (b) ブラッグ, | (c) $0.77 \text{ \AA}$, | (d) 0 回, | (e) 線型的な |
| 2. (a) 回折, | (b) ブラッグ, | (c) $0.77 \text{ \AA}$, | (d) 1 回, | (e) 有限な |
| 3. (a) 屈折, | (b) ラウエ, | (c) $7.7 \text{ \AA}$, | (d) 1 回, | (e) 不規則な |
| 4. (a) 回折, | (b) 境界, | (c) $0.77 \text{ \AA}$, | (d) 1 回, | (e) 有限な |
| 5. (a) 屈折, | (b) ラウエ, | (c) $0.77 \text{ \AA}$, | (d) 10 回, | (e) 有限な |

解説 : (分析法各論 1 2 5) 解答 2 (基礎 8 5)

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 1 2 6 平坦な Si ウェハ上に、屈折率約 2.0、膜厚 75 nm の窒化シリコン (SiN_x) 膜を堆積すると、青色に見える. この理由を 1～5 の番号で答えなさい.

1. SiN_x 膜表面での反射光と Si/ SiN_x 界面での反射光の干渉により、青色以外の反射光が弱くなったため.
2. SiN_x 膜表面での反射光と Si/ SiN_x 界面での反射光の干渉により、青色の反射光が

打ち消されたため.

3. SiN_x 膜が青色以外の光を選択的に吸収するため.
4. SiN_x 膜が青色の光を選択的に吸収するため.
5. 目の錯覚.

解説 : (分析法各論 1 2 6) 解答 1
準備中

問 1 2 7 平坦な Si ウェハ上に, 屈折率約 2.0, 膜厚 75 nm の窒化シリコン(SiN_x)膜を堆積すると, 青色に見える. SiN_x の膜厚が増加すると, 表面色はどうなるか. 1~5 の番号で答えなさい.

1. 徐々に黒色に変化する
2. 薄い青 → 濃い青 → 紫に変化する
3. 緑 → 黄 → 赤と変化する
4. 紫色 → 緑 → 白に変化する
5. 変化しない

解説 : (分析法各論 1 2 7) 解答 3
準備中

問 1 2 8 平坦な石英ガラス基板上に, 非晶質シリコン (a-Si) を 100 nm 堆積し, 白い紙の上に置くと, 薄い赤色に見える. この理由を 1~5 の番号で答えなさい.

1. a-Si 膜が赤色の光を選択的に吸収するため.
2. a-Si 膜が赤色以外の光を選択的に吸収するため.
3. a-Si 膜表面での反射光と a-Si/ガラス界面での反射光の干渉により, 赤色の光が打ち消されたため.
4. a-Si 膜表面での反射光と a-Si/ガラス界面での反射光の干渉により, 赤色以外の光が打ち消されたため.
5. 目の錯覚.

解説 : (分析法各論 1 2 8) 解答 2
準備中

問 1 2 9 平坦な石英ガラス基板上に、非晶質 Si (a-Si)を 100 nm 堆積し、白い紙の上に置くと、薄い赤色に見える。a-Si の膜厚が増加すると、何色に見えるか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 変化しない。
2. より薄い赤色に変化する。
3. 濃い赤色から黒色に変化する。
4. 薄い青色から濃い青色に変化する。
5. 黄色から緑色に変化する。

解説：(分析法各論 1 2 9) 解答 5

準備中

問 1 3 0 非晶質シリコン (a-Si) 太陽電池の光吸収層に使用されているノンドーパ a-Si 膜の膜厚は、およそどの程度か。1～5 の番号で答えなさい。

1. 3 nm,
2. 30 nm,
3. 300 nm,
4. 3 μ m,
5. 30 μ m

解説：(分析法各論 1 3 0) 解答 3

準備中

問 1 3 1 次の文章の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

コーティング方法は大きく (a) 式法と (b) 式法に分けられる。(a) 式法の代表としては (c) 法がある。この方法は水溶液中でコーティングを行うため、複雑な形状や大面積への対応が可能であるが、薬品や廃液の管理には十分な対応が必要となる。(b) 式法の代表である (d) 法や (e) 法は通常は真空チャンバーを必要とし、膜質や膜厚などの高度な制御が可能である。(e) 法では、反応性のガスを利用するため、その扱いや排気ガスの処理に注意を払う必要がある。

- | | | |
|-------------------------------|--------------|-------------|
| 1. (a) 乾, (b) 湿, (c) PVD, | (d) CVD, | (e) 電気化学めっき |
| 2. (a) 乾, (b) 湿, (c) CVD, | (d) PVD, | (e) 電気化学めっき |
| 3. (a) 乾, (b) 湿, (c) 電気化学めっき, | (d) PVD, | (e) CVD |
| 4. (a) 湿, (b) 乾, (c) 電気化学めっき, | (d) PVD, | (e) CVD |
| 5. (a) 湿, (b) 乾, (c) PVD, | (d) 電気化学めっき, | (e) CVD |

解説：(分析法各論 1 3 1) 解答 4

準備中

問 1 3 2 表面の機械的物性について、適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) モース硬度は鉱物の硬さについて、標準物質を設定して 1～10 までの尺度で表わしたものである。この中で石英は硬度 10 のダイヤモンドに次ぐ、硬度 9 の硬い標準物質とされている。
- (b) 表面の硬さには、押し込み硬さ試験法だけでもビッカース硬さ、ブリネル硬さ、ヌープ硬さなど様々な測定方法がある。これらの硬さ値には互換性があり、例えばビッカース硬さをヌープ硬さに換算することができる。
- (c) ヤング率とは縦弾性係数のことで、その単位は N/m である。
- (d) 薄膜の硬さ試験にはナノインデンテーション法が用いられる。この場合、硬さの単位は Pa である。
- (e) スクラッチ試験を用いた薄膜の密着性評価法では、直接、薄膜のせん断破壊応力を測定することは困難である。

1. (a) (b), 2. (b) (c), 3. (c) (d), 4. (d) (e), 5. (a) (e)

解説：(分析法各論 1 3 2)

解答 4

準備中

問 1 3 3 物質の「硬さ」に深く関与する適切な因子の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- 1. 降伏強度, 靱性, 延性, 引っ掻き抵抗, 耐摩耗性, 熱膨張率
- 2. 延性, 引っ掻き抵抗, 耐摩耗性, 熱膨張率, 比熱, 降伏強度
- 3. 引張強度, 降伏強度, 靱性, 延性, 引っ掻き抵抗, 耐摩耗性
- 4. 耐摩耗性, 熱膨張率, 引張強度, 降伏強度, 靱性, 熱伝導率
- 5. 靱性, 延性, 引っ掻き抵抗, 耐摩耗性, 電気伝導率, 引張強度

解説：(分析法各論 1 3 3)

解答 3

準備中

問 1 3 4 ナノインデンテーション法の特徴に関する記述で、誤っているもの 1 つを 1～5 の番号で答えなさい。

- 1. 試料表面に形成される圧痕（くぼみ）の大きさは、圧子の侵入深さから算出する。
- 2. 荷重－変位の関係が、試験の全過程にわたって記録される。
- 3. 1 回の測定で、塑性硬さのみならずヤング率の測定も可能である。
- 4. 同一荷重条件では、最大押し込み深さが深いほど硬さは低い（軟らかい）。

5. 走査プローブ顕微鏡との組合せで、測定的位置決めを行うことができる。

解説：（分析法各論 1 3 4） 解答 3

準備中

問 1 3 5 ナノインデンテーション法において、測定結果に与える不確定要素または誤差因子として不適当なものはどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 温度ドリフト
2. ロードフレームの変形
3. 硬さの押込荷重依存性
4. 圧子の先端形状
5. 金属，セラミックス，ポリマーなどの材料の違い

解説：（分析法各論 1 3 5） 解答 5

準備中

問 1 3 6 薄膜の機械的特性評価に関する適切な記述はどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 塑性硬さを測定する場合、基板の影響を受けないための条件として、押込深さは膜厚の 1/3 以下を目安とする。
2. 膜／基板界面の付着性が弱い場合は、付着性が強い場合に比べて硬さは高い（硬い）値を示す傾向にある。
3. 基板が薄膜よりもある程度硬い場合は、基板の影響は無視できる。
4. 複合則モデルが適用できるのは、基板が薄膜よりも硬い場合に限定される。
5. 膜厚方向の硬さ分布を評価する場合は、断面試料の測定がより有効である。

解説：（分析法各論 1 3 6） 解答 5

準備中

問 1 3 7 次の文章の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

オージェ電子分光（AES）分析装置としては汎用的に（ a ）が励起源として用いられている。（ a ）は集束させやすいために（ b ）に適するという長所がある。（ a ）が表面に照射されることによって内殻準位の電子が放出され空孔が生じる。その上の準位の電子がその空孔を埋めてエネルギー的に安定化する。その際の余剰エネルギーの放出過程には二通りある。一つはエネルギー差に対応する（ c ）を放出する過程であり、もう一つは電子を放出す

る過程で、下の空準位を埋めるために同一準位の電子が原子外に放出される過程である。前者の場合、(c) は特性X線であり、(d) として応用されている。後者はオージェ過程と呼ばれ、AES 分析として利用されている。また、最初に電子の空孔が形成される電子準位が K 殻、空孔を埋めるために遷移する電子の始準位が L 殻、放出されるオージェ電子の準位が L 殻の場合の遷移過程を (e) 遷移と呼ぶ。

1. (a) 電子線, (b) 微小部分析, (c) 光子, (d) EPMA, (e) KLL
2. (a) 電子線, (b) 状態分析, (c) イオン, (d) SEM, (e) KLL
3. (a) X線, (b) 状態分析, (c) 光子, (d) EPMA, (e) LKK
4. (a) X線, (b) 状態分析, (c) 光子, (d) XPS, (e) LKK
5. (a) イオンビーム, (b) 微小部分析, (c) イオン, (d) EELS, (e) KLL

解説：(分析法各論 1 3 7) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 1 3 8 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な数値の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。なお、数値は適宜四捨五入で丸められたものとする。

元素 A, B, C の三元系からなる参照試料がある。組成は A : 30 at%, B : 50 at%, C : 20 at% である。この試料のオージェスペクトルの強度は A, B, C, 各々, 50, 125, 20 (任意単位) であった。このときの相対感度係数 (RSF) は、バルクと表面で同一組成と仮定すると、 $A : B : C = 1 : (a) : (b)$ となる。次に組成が未知である三元系材料 $A_xB_yC_z$ を参照試料と同一条件で測定したところ、A, B, C, 各々の強度は 34, 114, 24 (任意単位) であった。この未知試料の組成は、A : (c) at%, B : (d) at%, C : (e) at% となる

1. (a) 1.5, (b) 0.6, (c) 23, (d) 50, (e) 27
2. (a) 1.5, (b) 0.6, (c) 28, (d) 40, (e) 32
3. (a) 1.0, (b) 0.4, (c) 16, (d) 55, (e) 29
4. (a) 0.5, (b) 0.2, (c) 9, (d) 60, (e) 31
5. (a) 2.0, (b) 0.8, (c) 28, (d) 47, (e) 25

解説：(分析法各論 1 3 8) 解答 1

準備中

問 1 3 9 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

オージェ電子分光法 (AES) や X 線光電子分光法 (XPS) では、イオンスパッタリングを用いて表面領域を除去しながら分析することで、組成の (a) 分析を行うことができる。スパッタリングのガス種としては、一般的には (b) が用いられる。(a) 分析を行う際に、イオンビームをラスタ走査して、分析領域より十分広い領域を均一にスパッタリングして、スパッタクレータの (c) で分析することが重要である。多層構造の界面付近の分析をする際には、界面幅ができるだけ狭くなる (界面分解能が高くなる) 条件でスパッタリングしなければならない。また、薄膜に関しては、一般的にはできるだけスパッタリング速度を小さくすることが望ましい。界面分解能を高くするために注意しなければいけない現象として、表面粗れ (荒れ)、(d)、(e) などがあげられる。

1. (a) 化学状態, (b) 酸素, (c) 中心領域, (d) 表面偏析, (e) 再堆積
2. (a) 深さ方向, (b) アルゴン, (c) 端の領域, (d) 選択スパッタリング, (e) ミキシング
3. (a) 定量, (b) 窒素, (c) 内側, (d) 表面偏析, (e) 選択スパッタリング
4. (a) 深さ方向, (b) アルゴン, (c) 中心領域, (d) ミキシング, (e) 選択スパッタリング
5. (a) 面, (b) ヘリウム, (c) 外側, (d) ミキシング, (e) 再堆積

解説 : (分析法各論 1 3 9) 解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 1 4 0 X 線光電子分光法で、プローブと信号の適切な組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

1. シンクロトロン放射光, X 線
2. X 線, 電子
3. 電子, X 線
4. 電子, 電子
5. X 線, X 線

解説 : (分析法各論 1 4 0) 解答 2

分析法各論 4 7 の解説を参照。

X 線光電子分析法各論分光法では、Al または Mg から発生する特性 X 線 (Al K α 線 : 1487 eV, Mg K α 線 : 1254 eV) を試料に照射することが多い。また X 線が試料に吸収 (光電吸収) される結果として発生する電子 (光電子) を検出するとともにエネルギーを測定する。

問 1 4 1 炭素の 1s 軌道の結合エネルギーは約 290 eV である。Al K α 線 (1487 eV) で炭素 1s の X 線光電子スペクトルを測定するとき、光電子の運動エネルギーはおよそ何 eV か。次の 1～5 から選びなさい。ただし仕事関数は無視する。

1. 290 eV, 2. 964 eV, 3. 1197 eV, 4. 1544 eV, 5. 1777 eV

解説：(分析法各論 1 4 1) 解答 3

分析法各論 4 7 の解説を参照。

光電子のエネルギーは $E_k = h\nu - (E_B + \Phi)$ ($h\nu$: 入射 X 線のエネルギー, E_B : 電子の結合エネルギー, Φ : 電子分光器の仕事関数) である。題意により仕事関数を見捨てる、光電子エネルギーは

$$E_k = 1487 - 290 = 1197 \text{ となる。}$$

問 1 4 2 X 線光電子分光法が、表面敏感な理由として適切な記述はどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 入射 X 線の侵入深さが浅く固体の奥まで届かないため。
2. 光電子の非弾性平均自由行程が短いため。
3. ケミカルシフトがあるため。
4. 超高真空中で測定するため。
5. 絶縁体は帯電するため。

解説：(分析法各論 1 4 2) 解答 2

分析法各論 4 7 の解説を参照。

●XPS や AES の分析 (検出) 深さ：個体内部で発生した光電子やオージェ電子は、非弾性散乱を繰り返しエネルギーを失い、その大部分は試料に吸収されてしまう。表面層のみからの電子が元のエネルギーを失うことなく真空中に放出されピークとして観測される。XPS や AES に用いられる電子のエネルギー範囲 20 eV～2,500 eV では、電子は物質に非常に強く吸収され、分析される深さはおよそ 0.3～5 nm くらいになる。

光電子やオージェ電子の分析される深さを表わす用語として、電子の非弾性平均自由行程 (Inelastic Mean Free Path ; IMFP), 電子の脱出深さ (Escape Depth ; ED), 減衰深さ (Attenuation Length ; AL) がよく用いられる。これらの術語はしばしば同じ意味として用いられるが、本来はそれぞれ異なった意味を持つものである。

●非弾性平均自由行程(IMFP)：あるエネルギーを持った電子が、二つの非弾性散乱間に進む平均距離。固体による非弾性散乱はそれぞれの固体に特有の電子構造を反映し、原子による非弾性散乱の集合として取り扱うことはできず、固体の誘電関数と結びつけて考えることができる。

すなわち IMFP は電子が複素誘電関数で記述される媒体中に誘起した電場に抗して運動するときに、そのエネルギーを失うと考えると理論的に計算することができる。このとき電子の受

けるエネルギー損失を表わす関数をエネルギー損失関数という。Tanuma らは、27 の元素と四つの化合物について実験的に求められた光学データを用いてそれらの物質のエネルギー損失関数を決定し、これにより IMFP を計算している。

問 1 4 3 X 線光電子分光法 (XPS) で観測されるオージェピークについて適切な記述はどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

XPS で測定される酸素の 1s 軌道の結合エネルギーは約 530 eV である。酸素 $KL_{23}L_{23}$ オージェ電子の運動エネルギーはおよそ何 eV か。ここで L_{23} は酸素 2p 軌道を表し、その結合エネルギーを概略 10 eV とする。また Mg-K α 線 (1254 eV) で測定するとき、見かけ上、このオージェスペクトルは結合エネルギーが約何 eV のところに現れるか。

1. 運動エネルギー510 eV, 見かけの結合エネルギー744 eV
2. 運動エネルギー520 eV, 見かけの結合エネルギー734 eV
3. 運動エネルギー530 eV, 見かけの結合エネルギー724 eV
4. 運動エネルギー540 eV, 見かけの結合エネルギー714 eV
5. 運動エネルギー550 eV, 見かけの結合エネルギー704 eV.

解説：(分析法各論 1 4 3) **解答 1**

分析法各論 4 1, 4 7 の解説を参照

内殻電子、たとえば K 殻電子 (エネルギー E_K) が外部から照射された電子や X 線により励起されて放出されると K 殻に空孔が生じる。この空孔に、たとえば L 殻電子 (L_{23} , エネルギー E_{L23}) が遷移すると、 $E_K - E_{L23}$ のエネルギーが放出される。このエネルギーが X 線として放出される場合と L 殻の他の電子 (L_{23}^*) 放出につながる場合とがある。前者は特性 X 線で、後者がオージェ電子である。空間に脱出するオージェ電子は、表面からオージェ電子の平均自由行程の深さ以内であることから表面を選択的に分析することになる。

オージェ電子の運動エネルギーは、発生原理から基本的には次式で表わされる。

$$E_{KLL} = E_K - E_{L23} - E_{L23}^*$$

ただし、正確には L 殻電子が遷移したことによる L 殻空孔によるエネルギーシフト、オージェ電子が固体表面から脱出する仕事関数や装置特性が関与する。

X 線光電子分光法 (XPS) では、試料表面にエネルギー幅の狭い軟 X 線 (エネルギー: $h\nu$) を照射したとき、光電効果により試料中の原子の内殻・外殻電子が真空中に放出される。この光電子のエネルギー (E_K) は元の原子中で占めていた電子軌道のエネルギーレベル (結合エネルギー; E_B) を反映しており次式で表わされる。

$$E_K = h\nu - (E_B + \Phi)$$

ここで Φ は試料の仕事関数を表わしている。

酸素 K 殻電子の束縛エネルギー E_K は 530 eV, L 殻電子の束縛エネルギー E_{L23} は 10 eV であるから、酸素 KLL オージェ電子の運動エネルギー E_{KLL} は、 $E_{KLL} = 530 - 10 - 10 = 510$ [eV] となる。

内殻励起に Mg-K α X 線 (1254 eV) を使用するのには XPS 測定するときである。XPS では放出電子のエネルギーは $E_K = h\nu - E_B$ とあらわされるから、XPS スペクトルの上では見かけの結合エネルギー $E_B = h\nu - E_K = 1254 - 510 = 744$ [eV] に酸素 KLL オーজে電子の信号が得られる。

問 1 4 4 X 線光電子スペクトルでは化学結合状態がわかるといわれている。次の項目で化学結合状態と関係のない項目はどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. ケミカルシフト
2. サテライト線の出現.
3. 複数のピークの相対強度比
4. ピークの半値幅の変化
5. ピークの絶対計数強度

解説：(分析法各論 1 4 4) 解答 5

準備中

問 1 4 5 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

3 次元格子に対し、その逆格子空間内には (a) が周期配列する。同様に、2 次元格子に対しては (b) が、そして 1 次元格子に対しては (c) が周期配列する。1 原子層のみから成る理想的 2 次元格子に対して反射高速電子回折 (RHEED) の入射視斜角を単調変化させた場合、RHEED スクリーン内の回折斑点強度は (d)。この 2 次元格子に対して低速電子回折 (LEED) の入射エネルギーを単調変化させた場合、LEED スクリーン内の回折斑点強度は (e)。

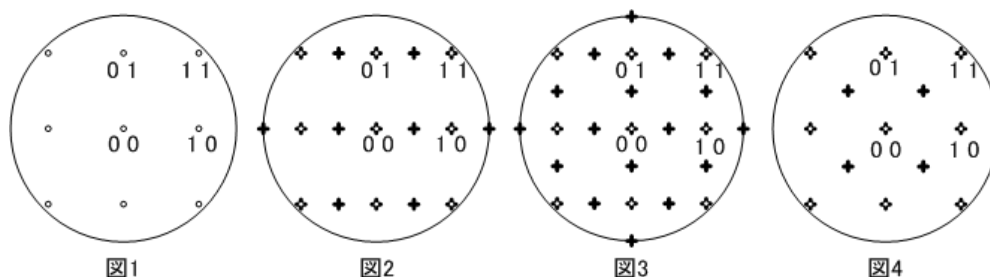
1. (a) 逆格子点, (b) 逆格子ロッド, (c) 逆格子面, (d) 単調に変化する, (e) 振動する
2. (a) 逆格子ロッド, (b) 逆格子点, (c) 逆格子面, (d) 振動する, (e) 単調に変化する
3. (a) 逆格子点, (b) 逆格子面, (c) 逆格子ロッド, (d) 振動する, (e) 単調に変化する
4. (a) 逆格子点, (b) 逆格子ロッド, (c) 逆格子面, (d) 単調に変化する, (e) 単調に変化する
5. (a) 逆格子面, (b) 逆格子ロッド, (c) 逆格子点, (d) 単調に変化する, (e) 振動する

解説：(分析法各論 1 4 5) 解答 4

逆格子は、実格子の 3 次元フーリエ変換 (FT) なので、無限に続く格子面の FT は点列になり、1 枚だけの格子面の FT はロッド (棒) になり、1 列の原子列の FT は面になる。数枚の格子面の FT は、格子面間の干渉によって、2 次元と 3 次元の中間的な状態になる。つまり、ロッドに沿って強度が周期的に変調されたロッドとなる。

問 1 4 6 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

ある結晶表面を低速電子回折 (LEED) 観察したところ下の図 1 のパターンを示した. この結晶表面は (a) 格子であることがわかる. この表面上に異種元素を吸着させたところ下の図 2, 図 3, 図 4 のようなパターンを示した. (白抜き印は基本反射, +印は超格子反射を示す.) 図 2 のパターンから (b) 表面超構造を有することがわかる. 図 3 のパターンにおいて, いかなる入射エネルギーにおいても $1/2 \ 1/2$ 超格子斑点およびそれと等価な超格子斑点が現れなかったことからこの表面には (c) 超構造が形成されていると考えられる. 図 4 のパターンから表面には (d) 超構造の存在が考えられる. この表面は (e) 超構造とみなすことも可能である.



1. (a) 正方, (b) 2×1 , (c) 二重分域の 2×1 , (d) $c(2 \times 2)$, (e) $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$
2. (a) 正方, (b) 2×2 , (c) 二重分域の 2×1 , (d) 2×3 , (e) $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$
3. (a) 正方, (b) 2×1 , (c) 2×2 , (d) 3×3 , (e) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$
4. (a) 長方, (b) 2×1 , (c) 二重分域の 2×2 , (d) $c(2 \times 2)$, (e) $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$
5. (a) 六方, (b) 4×2 , (c) 2×2 , (d) 4×4 , (e) $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$

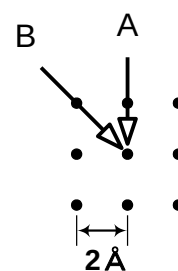
解説 : (分析法各論 1 4 6)

解答 1

準備中

問 1 4 7 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

右図のような $2 \text{ \AA}$ の格子点間隔を有す 2 次元正方格子の結晶表面に加速電圧 15 kV の電子線を矢印 A の方位に視射角 6° で入射させたときの反射高速電子回折 (RHEED) パターンを考える. この入射電子の波長は約 (a) $\text{\AA}$ である. RHEED パターンの 0 次ラウエ帯上に存在する回折スポットの数は (b) 個である. ただし, $\sin 6^\circ = 0.105$ とする. この視斜角を保ったまま, 入射方位を 45° 回転した時 (矢印 B), RHEED パターンの 0 次ラウエ帯上に存在する回折スポットの数は (c) 個となる. 一方, 図と同じ結晶表面に加速電圧 150 V の電子線を垂直入射したときの低速電子回折 (LEED) パターンについて考える. この入



射電子の波長は約 (d) Å であり, 1 1 反射回折ビームは表面垂直方向から測って (e) の開き角を有す.

- | | | | | |
|------------|-------|-------|---------|---------|
| 1. (a) 0.1 | (b) 5 | (c) 5 | (d) 1.0 | (e) 45° |
| 2. (a) 0.1 | (b) 5 | (c) 3 | (d) 1.0 | (e) 45° |
| 3. (a) 0.2 | (b) 3 | (c) 3 | (d) 0.5 | (e) 60° |
| 4. (a) 0.2 | (b) 5 | (c) 3 | (d) 0.5 | (e) 30° |
| 5. (a) 1.0 | (b) 3 | (c) 5 | (d) 0.1 | (e) 60° |

解説 : (分析法各論 1 4 7)

解答 2

準備中

問 1 4 8 赤外分光法に関して適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 赤外全反射分光 (ATR) 法では, スペクトル領域によって測定深さが異なり, 高波数領域ほど測定深さは浅くなる.
- (b) 赤外スペクトルの横軸の単位は cm である.
- (c) 分子や結晶の振動モードは様々な種類があるが, おおよそ官能基の種類によって赤外吸収帯の位置は同じなので, 赤外吸収帯から官能基の種類をある程度特定できる場合がある.
- (d) 高感度反射 (RAS) 法では, 赤外線がプリズム内を全反射する際にプリズムの外側にわずかにしみ出す光を利用する.

1. (a) (b) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (a) (c), 4. (a) (d), 5. (c)

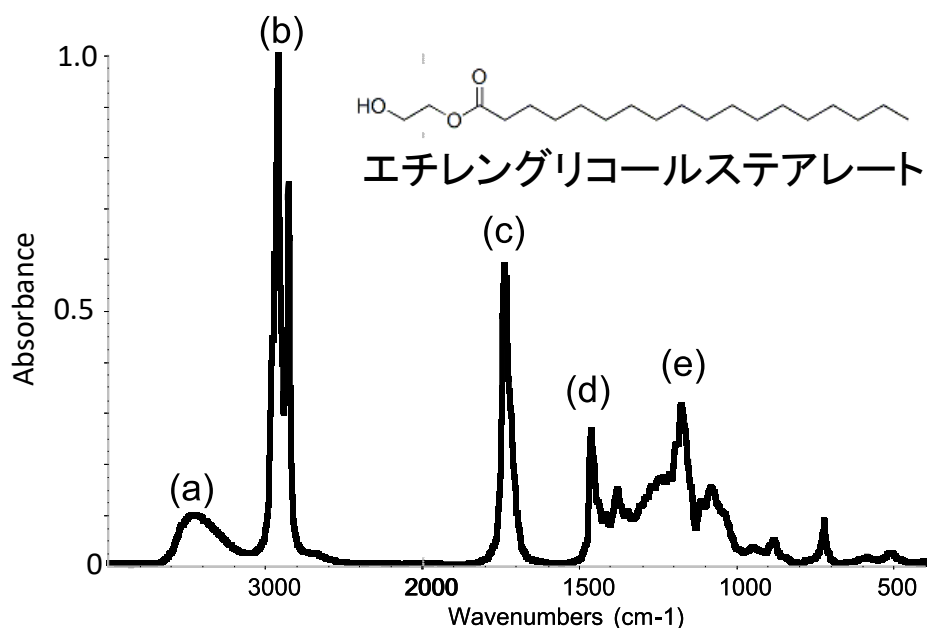
解説 : (分析法各論 1 4 8)

解答 3

(分析法各論 1 8 6)

- 赤外スペクトルの横軸は cm^{-1} で表される.
- 高感度反射 (RAS: Reflection Absorption Spectroscopy) 法 : 金属表面に光を入射させると法線方向の電場が増強されることを利用する. すなわち, 入射光と金属面上の法線により形成される平面を入射面として, その面内で振動する波 (平行偏光, p 偏光) を大きな入射角で入射したとき, 表面に存在する分子は光の電場と強く相互作用し, 強い赤外吸収が検出される.
- 全反射分光 (ATR: Attenuated Total Reflectance) 法 : 赤外線を通す高屈折率物質で作られたプリズム (シリコンやダイヤモンドなど) の表面に試料を吸着し, 赤外光をプリズムと試料の界面で全反射させる. プリズム表面から約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の深さまで赤外光が潜り込むエバネッセント場を利用し, 試料の赤外吸収スペクトルを測定する. 光の侵入深さは波長程度であり, 高周波領域で波長が短くなると測定深さは浅くなる.

問 1 4 9 下の図の赤外スペクトルの帰属について、適切な組合せはどれか。下の 1～5 より選びなさい。



1. (a) OH 伸縮振動, (b) CH 伸縮振動, (c) C=O 伸縮振動, (d) CH 変角振動, (e) C-O 伸縮振動
2. (a) OH 伸縮振動, (b) CH 伸縮振動, (c) CH 変角振動, (d) C-O 伸縮振動, (e) C=O 伸縮振動
3. (a) CH 伸縮振動, (b) OH 伸縮振動, (c) C=O 伸縮振動, (d) C-O 伸縮振動, (e) CH 変角振動
4. (a) CH 伸縮振動, (b) OH 伸縮振動, (c) C-O 伸縮振動, (d) C=O 伸縮振動, (e) CH 変角振動
5. (a) OH 伸縮振動, (b) CH 伸縮振動, (c) CH 変角振動, (d) C=O 伸縮振動, (e) C-O 伸縮振動

解説：(分析法各論 1 4 9) 解答 1

一般に以下の性質がある。

- 原子団の振動モードが伸縮振動の場合，変角振動より振動数（波数）が大きくなる。
- 振動している原子団の質量が重い場合，振動数（波数）は小さくなる。
- 原子団の結合が強いほど振動数（波数）が大きくなる。

問 1 5 0 ラマン散乱分光に関して、適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) ラマン散乱光の振動数と入射光の振動数の差がラマンシフトであり，分子や結晶の振動数に対応する。
- (b) ラマン散乱の光源として用いる単色光は可視光以外にも紫外光，近赤外光なども選択することができる。
- (c) 顕微ラマン分光法は，光学顕微鏡とラマン分光法を組合せたものであり，入射光の波長程度の空間分解能で分析をすることが可能である。
- (d) ラマン散乱光の強度は物質の密度に依存するため，同じ密度の物質であれば散乱

強度は同程度である。

(e) 表面増強ラマン散乱を用いると、一個の分子を検出できるほど高感度な分析が可能になる場合もある。

1. (a) (b) (c) (d), 2. (a) (b) (c) (e), 3. (b) (c) (d) (e), 4. (a) (b) (d), 5. (a) (c) (d)

解説：(分析法各論 1 5 0) 解答 2

- ラマン散乱分光：ラマン散乱は、分子振動や素励起による光の非弾性散乱である。主に可視・紫外領域の単色光を試料に照射し、散乱された光のうち入射光と異なるエネルギーをもつ光（ラマン散乱光）を分光する手法がラマン散乱分光法である。（入射光と散乱光のエネルギー差（周波数差）はラマンシフト）ラマン散乱分光法は分子振動や格子振動を研究するための重要な手法の一つであり、高分解能電子エネルギー損失分光（HREELS）や赤外吸収分光と同じく振動分光の一つに属する。
- 顕微ラマン分光法：入射光を顕微鏡のレンズを利用して微小部の照射し、発生するラマン散乱光も顕微鏡のレンズを通して集光して検出する。光学顕微鏡と同程度の空間分解能が期待される。
- 表面増強ラマン散乱(SERS)：ラマン散乱の特別な場合で、ピリジンなどの分子が銀などの金属表面（表面粗さが必要な場合が多い）に吸着したとき、そのラマン散乱強度が $10^2 \sim 10^6$ 倍増大するという現象をいう。

問 1 5 1 ラマン分光法の測定に関して、適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 物質による感度差が大きいので、わずかにしか含まれないラマン散乱強度の強い成分が観測される場合がある。
- (b) 着色した物質のラマン分析を行なうと、光が内部にまで入らないために、透明な試料と比較して常にラマン散乱強度は弱くなってしまう。
- (c) 顕微ラマンのアパーチャーを変化させるとレーザー光のスポット径が変化して、空間分解能を変えることができる。
- (d) ラマン散乱では、蛍光による妨害を避けるため、レーザー光の波長を変化させることが効果的な場合がある。
- (e) 使用する入射光の強度が強いほどラマン散乱強度は大きくなるので、入射レーザー強度は常に最大で測定することが望ましい。

1. (a) (d), 2. (c) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (d), 5. (a) (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 5 1)

解答 1

準備中

問 1 5 2 透過電子顕微鏡で用いられる 3 つの可動絞りの名称として、電子銃側から見て適切な並び順はどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. (電子銃) 制限視野絞り (試料) 対物絞り コンデンサ絞り (スクリーン)
2. (電子銃) コンデンサ絞り (試料) 対物絞り 制限視野絞り (スクリーン)
3. (電子銃) コンデンサ絞り (試料) 制限視野絞り 対物絞り (スクリーン)
4. (電子銃) 対物絞り (試料) コンデンサ絞り 制限視野絞り (スクリーン)
5. (電子銃) 対物絞り (試料) 制限視野絞り コンデンサ絞り (スクリーン)

解説：(分析法各論 1 5 2)

解答 2

準備中

問 1 5 3 透過電子顕微鏡の回折コントラスト法に関する適切な記述はどれか。1～5 の番号で答えなさい。

1. 回折コントラスト法では転位の可視化ができるが、積層欠陥は観察できない。
2. 非晶質の透過電子顕微鏡像ではコントラストは生じない。
3. 多結晶体を観察すると結晶粒の方位に応じてコントラストが変化する。
4. 試料が単結晶で歪を持たない場合、試料全体でコントラストは生じない。
5. 制限視野絞りを用いて透過波または回折波の 1 つを選んで結像する。

解説：(分析法各論 1 5 3)

解答 3

準備中

問 1 5 4 透過電子顕微鏡で結晶格子像を撮影する場合、一般に望ましい操作はどれか。適切な記述の組合せを下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 試料の方位を調整し、晶帯軸入射にする。
- (b) 透過波のみを通す、小さな対物絞りをを用いる。
- (c) 大きな対物絞りをを用いる。
- (d) フォーカス調整は、中間レンズの励磁調整のみで行う。
- (e) 像撮影中は振動を与えない。

1. (a) (b) (d), 2. (b) (c) (e), 3. (b) (c) (d), 4. (a) (b) (e), 5. (a) (c) (e)

解説：(分析法各論 1 5 4)

解答 5

準備中

問 1 5 5 走査トンネル顕微鏡 (STM) において、表面構造を原子分解能で観察できる理由に当てはまらないものはどれか。1~5 の番号で答えなさい。

1. トンネル電流をレンズで高精度に収束できるため。
2. 探針先端が原子レベルで先鋭であるため。
3. トンネル電流を高精度に測定できるため。
4. 探針・表面間の距離を原子レベルで制御することができるため。
5. トンネル電流の距離依存性が非常に強いから。

解説：(分析法各論 1 5 5)

解答 1

- トンネル電流の距離依存性：探針の先端のうち最も試料表面に近い原子だけからほとんどのトンネル電流が流れるので、電流源が極めて小さく、かつその位置が正確に規定されることになる。試料・探針間の距離がわずか $1\text{\AA}$ 変わっただけでトンネルが 1 桁変化する。
- レンズ：トンネル電流はレンズで集束しなくとも極めて狭い領域だけで流れる。
- 探針先端が先鋭：探針先端の曲率半径を R とすると、面内分解能 Δx は面直分解能 Δz を使って、 $\Delta x \cong \sqrt{2R \cdot \Delta z}$ と書けるので、 R が小さいことが原子分解能を得るために必須である。
- トンネル電流の高精度測定： Δz を小さくするためにはトンネル電流を S/N 比良く高精度で測定する必要がある。その結果、 Δx も小さくなる。
- 探針-表面間距離の精密制御：探針・表面間の距離の制御精度は直接的に Δz を決めるので、結局 Δx もそれによって規定される。

問 1 5 6 サイクリックコンタクト (タッピング) 方式原子間力顕微鏡 (AFM) において、探針・試料間に働く力を小さくできるのはなぜか。1~5 の番号で答えなさい。

1. 探針先端の曲率半径が小さいため。
2. カンチレバーが弾性変形し、強い力を吸収するため。
3. 探針が試料表面に常に接触しているため。
4. 探針が試料表面に接触していないため。
5. 探針が試料表面に周期的に接触しているため。

解説：(分析法各論 1 5 6)

解答 5

準備中

問 1 5 7 真空中で試料表面の原子像を観察するのに最も適した原子間力顕微鏡 (AFM) の動作方式はどれか。1~5 の番号で答えなさい。

1. 周波数変調 (FM) 方式
2. 接触方式
3. 振幅変調 (AM) 方式
4. 位相変調 (PM) 方式
5. サイクリックコンタクト (タッピング) 方式

解説：(分析法各論 1 5 7) 解答 1

準備中

問 1 5 8 ダイナミック二次イオン質量分析法 (D-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 原理的には全元素の分析が可能であるが、イオン化しにくく感度の悪い元素もある。
- (b) スパッタリングによる深さ方向分析が可能である。
- (c) 分子イオンの検出により化学状態分析が可能である。
- (d) 元素固有の相対感度係数を用いれば、標準試料が無くても定量分析が可能である。
- (e) 電子銃を併用することで絶縁物分析が可能である。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 5 8) 解答 2

SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry, 二次イオン質量分析法) とは、一次イオンビームの照射によるスパッタリング現象によって試料から放出される二次イオンの質量を分析し、各原子イオンが元素固有の質量数を有しているために、元素の同定を行う手法である。不純物の濃度分布や化学状態の定量的な分析が可能である。

- 分析可能な元素**：イオン化できる元素は分析可能である。ただし、元素によってはイオン化しにくく感度の悪い元素もあるため、あくまで原理的に可能ということになる。
- 深さ方向分析**：SIMS の基本原理はイオン照射に伴うスパッタリングであり、スパッタリングを行いながら放出されたイオンを検出する。スパッタリングにより分析対象試料は削られていくため、試料深さ方向の分析が可能となる。
- 化学状態分析**：ダイナミック SIMS は高ドーズ量のイオンを照射を行うため、スパッタ粒子は元々の結合がほぼ切断された状態で放出されていると考えられる。従って、化学結合情報は含んでいないため、化学状態分析は出来ない。一方、スタティック SIMS (TOF-SIMS) では低ドーズ量のイオン照射を用いるため、化学結合情報を保ったイオンがスパッタ放出される。これらのイオン強度や出現パターンの解析により、有機物等の同定が可能となる。
- 絶縁物分析**：SIMS では一般的にプローブとして正イオンを用い、スパッタリングにより二次電子の放出も伴うため、絶縁物試料のスパッタ表面は正に帯電する。従って、電子銃により

試料表面に電子を照射し帯電中和を行うことで、絶縁物の分析が可能となる。

- 定量分析**：相対感度係数は元素固有であると同時に、その元素が存在する母体材料（マトリックス）によっても大きく異なる。従って、分析対象となる母体材料の種類が異なる場合には、その材料に対応した各元素の標準試料を作成し、算出された相対感度係数を用いなければ、正確な定量分析はできない。

問 1 5 9 表面分析に関する次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

二次イオン質量分析法は、試料表面にイオンを照射した時、試料表面からスパッタリングにより放出される粒子のうち（ a ）している粒子を質量分析し、検出することにより試料の構成元素を非常に高感度に分析する表面分析の代表的手法である。より高感度な元素検出を行う為に、イオン化ポテンシャルの（ b ）元素（Be, B, Mg,・・・）の検出には（ c ）、逆傾向の電子親和力の（ d ）元素（C, O, F・・・）に対しては（ e ）を一次イオンとして用いると、それぞれ高い二次イオン検出効率が得られる。

1. (a) 中性化, (b) 小さい, (c) 酸素イオン, (d) 大きい, (e) セシウムイオン
2. (a) 中性化, (b) 大きい, (c) セシウムイオン, (d) 小さい, (e) 酸素イオン
3. (a) イオン化, (b) 小さい, (c) 酸素イオン, (d) 大きい, (e) セシウムイオン
4. (a) イオン化, (b) 小さい, (c) セシウムイオン, (d) 大きい, (e) 酸素イオン
5. (a) イオン化, (b) 大きい, (c) 酸素イオン, (d) 小さい, (e) セシウムイオン

解説：(分析法各論 1 5 9) **解答 3**

- (a) 電場や磁場により質量分析を行うため、荷電粒子しか検出できない。
- (b) Be, B, Mg は正イオンになり易い元素なのでイオン化ポテンシャルが小さい元素である。
- (c) 正イオンになり易い元素分析には、自身が電子を引き付け易い酸素のイオンプローブを用いることで正イオン感度が増感する。
- (d) C, O, F は負イオンになり易い元素なので、電子親和力が大きい元素である。
- (e) 負イオンになり易い元素分析には、自身が電子を放出し易いセシウムのイオンプローブを用いることで負イオン感度が増感する。

問 1 6 0 ダイナミック二次イオン質量分析法（SIMS）について間違った記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 希ガス元素の分析は一般に困難である。
- (b) 不純物から主成分レベルまで幅広いレンジでの元素定量分析が可能である。
- (c) 表面近傍では定量性および深さ分解能の良い分析は難しい。
- (d) 深さ分解能を高くするためには、スパッタレートが小さい方がよい。

(e) マトリックス効果を利用することにより、定量性の良い分析が可能である。

1. (a) (b) (d), 2. (b) (c) (e), 3. (c) (d) (e), 4. (b) (d) (e), 5. (a) (c) (d)

解説：(分析法各論 1 6 0) 解答 4

- 希ガス元素分析：SIMS は原理的には全元素分析が可能であるが、希ガス元素はイオン化率が非常に悪く、十分な検出感度が得られないため、分析は困難である。
- 主成分レベル元素の定量分析：SIMS では分析対象元素の存在量が不純物レベル（%以下）であれば、元素濃度と検出感度に線形の関係があるため、元素および材料毎の標準試料から算出される相対感度係数を用いれば元素定量分析が可能である。しかし、対象元素の存在量が主成分レベル（%以上）になると、元素濃度と強度間の線形関係が無くなるため、正しい定量分析はできなくなる。
- 表面近傍での定量分析および深さ方向分析：試料表面には酸化膜や汚染が存在し、この材料起因の組成変化により不純物検出感度は大きく影響を受ける。さらに、表面近傍には SIMS 分析の原理的要因である注入領域も混在し、元素の検出感度が変化するため、一般的に定量精度は悪くなる。また、測定条件によって、表面近傍ではスパッタレート変化や表面凹凸の形成を伴うため、深さ方向分解能のよい分析を行うには、慎重な条件選択が必要となる。
- スパッタレートと深さ分解能：ダイナミック SIMS では、深さ分解能は照射するプローブイオンのエネルギーに大きく依存する。深さ分解能を高くするためには低エネルギーイオンプローブを用いる必要があり、結果的にはスパッタレートが小さくなる場合が多い。しかし、プローブイオンを高エネルギーのままでスパッタレートを小さくしても、データポイント間隔が狭まる（単位時間当りのデータポイントが増える）のみで、深さ分解能は向上しない。
- マトリックス効果：SIMS では同一濃度、同元素であっても、その元素が存在する母体材料（マトリックス）が異なると検出感度が大きく変化する。これをマトリックス効果という。このマトリックス効果のため、例えば複数の母体材料を含む系や多層膜などの元素分析を行う場合、精度の良い定量分析は困難となる。すなわちマトリックス効果を利用するのではなく、極力、マトリックス効果を抑制することで定量性の良い分析が可能となる。

問 1 6 1 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

二次イオン質量分析（SIMS）装置には、二次イオンの質量分離を行う質量分析器の形式に応じて四重極型、セクター型、飛行時間型と呼ばれる装置がある。（ a ）型質量分析装置の特徴は（ b ）質量分解能、高感度にて分析できることである。一方、（ c ）型質量分析装置の特徴は、（ d ）イオン照射が行いやすいため深さ方向で（ e ）分解能が得られることである。また、（ f ）型質量分析装置は、（ g ）透過率であるため、微弱なパルス状一次イオンをプローブとして用いるスタティック SIMS では主流となっている。

1. (a) 飛行時間, (b) 高, (c) 四重極, (d) 低エネルギー, (e) 高, (f) セクター, (g) 高
2. (a) セクター, (b) 高, (c) 四重極, (d) 低エネルギー, (e) 高, (f) 飛行時間, (g) 高
3. (a) 四重極, (b) 高, (c) セクター, (d) 高エネルギー, (e) 高, (f) 四重極, (g) 高
4. (a) セクター, (b) 低, (c) 四重極, (d) 低エネルギー, (e) 低, (f) 飛行時間, (g) 高
5. (a) 四重極, (b) 低, (c) 飛行時間, (d) 低エネルギー, (e) 高, (f) セクター, (g) 高

解説：(分析法各論 1 6 1) 解答 2

- (a) 文章中の”高感度”というキーワードから、セクター型質量分析装置の特徴であることがわかる。
- (b) セクター型質量分析装置のもう一つの特徴が、高質量分解能測定が可能なことである。
- (c) 特徴に関する記述から、四重極型質量分析装置であることがわかる。
- (d) 四重極型質量分析装置は、二次イオン検出に必要な試料バイアスが非常に小さいため、プローブイオンの低エネルギー化が比較的容易である。
- (e) 低エネルギーイオン照射により、深さ方向の高分解能測定が可能となる。
- (f) 文章中の”パルス状一次イオン”, ”S-SIMS”から飛行時間型質量分析の特徴であることがわかる。
- (g) 飛行時間型質量分析装置は、非常にシンプルな質量分析計で、二次イオン透過率が高い。パルス状のプローブイオンを用いるため、放出される二次イオン収量は小さいが、質量分析計が高透過率であるため、高感度分析が可能となる。

問 1 6 2 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。
下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 低エネルギーの一次イオンを用いるため、試料損傷が少なく、分子イオンや大きなフラグメントが検出可能である。
- (b) 一次イオンは表面から数原子層までしか侵入しないため、表面数原子層もしくは数分子層からの信号が主である。
- (c) 分子イオンを高感度に検出する為には、軽いイオンよりも重いイオンを一次イオンとして用いるほうが良い。
- (d) ダイナミック SIMS と同様にマトリックス効果によるイオン強度変化が見られる。
- (e) パルス一次イオンをバンチングすることにより、質量分解能と空間分解能を同時に向上させて測定を行うことが可能である。

1. (a) (b), 2. (a) (e), 3. (b) (c), 4. (c) (d), 5. (d) (e)

解説：(分析法各論 1 6 2)

解答 4

- 試料損傷が少ない**：TOF-SIMS で低損傷かつ分子イオン検出が可能なのは、一次イオンドーズ量が低いことによる。プローブエネルギーは数 10 keV と高エネルギーである。
- パルス一次イオンのバンチング**：一般的にパルス一次イオンをバンチングすることで、イオンパルス幅を更に短縮することが出来るため質量分解能は向上するが、ビームの空間的広がりには悪化するため、空間分解能は向上しない。
- 高感度検出**：TOF-SIMS において一次イオンを試料表面に照射すると、照射イオンのエネルギーは照射表面領域で試料中に伝播され、試料構成原子や分子がスパッタ粒子として放出されるが、分子イオンは伝播されたエネルギー分布の裾野領域（低エネルギー領域）から放出されると考えられる。従って、より質量数の大きいイオンやクラスターイオンをプローブとして用いることで一次イオン照射表面における一次イオンエネルギーの伝播深さは浅く、そのエネルギー分布幅が広くなるため、分子イオンの生成領域が拡大し、分子イオンのスパッタ収率が向上する。
- 表面敏感性**：TOF-SIMS で用いる一次イオンは高エネルギーであるため、一次イオンはエネルギーを伝播しながら数～数 10 nm 以上侵入する。しかしスパッタ粒子として放出されるのは、主に表面数原子層領域で伝播エネルギーを受け取った原子や分子である。
- マトリックス効果**：TOF-SIMS における二次イオンは表面数原子層領域から放出されるため、表面酸化や汚染などに起因するマトリックス効果の影響を大きく受ける。また、一次イオンも低ドーズ量で非常にスパッタレートも小さいため、データ取得中は表面汚染や酸化膜の影響を受け続けることになる。

問 1 6 3 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) TOF-SIMS において、一次イオンのパルス幅は質量分解能に影響する。
- (b) TOF-SIMS のイメージング方式は、走査型と投影型があるが、現在の主流は投影型である。
- (c) クラスターイオンを用いると、二次イオン増感効果により二次イオン収率が向上する。
- (d) クラスターイオンは、多くの原子で一度に衝撃するため、単原子イオンよりもダメージ深さが浅く、スパッタレートは著しく低下する。
- (e) クラスターイオンで損傷を低減できる理由の 1 つは、クラスターを構成する 1 原子あたりのエネルギーが低いためである。

1. (d) (e), 2. (b) (c), 3. (c) (e), 4. (a) (e), 5. (a) (d)

- 一次イオンのパルス幅：TOF-SIMS で用いる一次イオンパルスのパルス幅は，一次イオン照射方向の空間的広がりに対応する．一次イオンビーム照射方向の空間的広がりにより，二次イオンがスパッタ，放出される時間に差が生じるため，スパッタ粒子の飛行時間により質量分析を行う TOF-SIMS では，質量分解能に直接影響することになる．
- イメージング方式：TOF-SIMS の質量分析計としては，リフレクトロン型と TRIFT™ 型があるが，一般的なイメージング方式は走査型で，何れの質量分析計でも対応可能であり，現状の主流になっている．走査型では一次イオンビーム径がイメージ分解能に影響し，TOF-SIMS で用いる Ga 等の細束イオンビームとも相性が良い．なお，投影型は TRIFT™ 型のみで可能なイメージング方式である．
- クラスターイオン（二次イオン増感効果）：クラスターイオンをプローブイオンとして用いた場合，スパッタ収率は大きく向上するため，結果的に検出される二次イオン強度も向上する可能性があるが，二次イオン増感効果（二次イオン化率の向上）は必ずしも期待できない．
- クラスターイオン（スパッタレート）：クラスターイオン C_{60} や Ar クラスターに代表されるクラスターイオンは，数 10～数 1000 原子により構成されている．従って，クラスターイオン照射エネルギーは数 10keV であるが，1 原子当りのエネルギーに換算すると数～数 10eV 程度となり，照射面への蓄積ダメージを軽減することができる理由の一つである．スパッタ収率は大きくなるため，スパッタレートは著しく低下するとは限らない．
- クラスターイオンでの損傷の低減：巨大クラスターイオンを用いることで，試料中へのイオン侵入により形成されるダメージ深さも浅くなると同時にスパッタ収率は大きくなるため，イオン照射により形成されたダメージ層の除去も促進される．従って，クラスターイオンを用いることで低損傷スパッタが実現されると考えられる．

問 1 6 4 次の顕微鏡（A 群）と物理量（B 群）との適切な組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

A 群

- (1) 走査トンネル顕微鏡
- (2) 走査超伝導量子干渉素子顕微鏡
- (3) 走査電気化学顕微鏡
- (4) 走査ケルビンプローブフォース顕微鏡
- (5) 走査近接場光顕微鏡

B 群

- (a) ファラデー電流
- (b) 磁束
- (c) トンネル電流
- (d) 近接場光
- (e) 表面電位

1. (1)-(a), (2)-(b), (3)-(c), (4)-(d), (5)-(e)
2. (1)-(c), (2)-(d), (3)-(a), (4)-(b), (5)-(e)
3. (1)-(c), (2)-(b), (3)-(a), (4)-(d), (5)-(e)
4. (1)-(c), (2)-(b), (3)-(a), (4)-(e), (5)-(d)
5. (1)-(c), (2)-(e), (3)-(a), (4)-(b), (5)-(d)

解説：(分析法各論 1 6 4) 解答 4

走査プローブ顕微鏡 (SPM) は, 1955 年に O'Keef (オキーフ) が提唱した近接場顕微鏡 (near-field microscope = NFM) の原理による. すなわち, 波長よりもずっと小さな絞り (アパーチャ) を用いて, その絞りから染み出す (漏れ出す) 光等の物理媒体により試料表面の情報を得ると絞りの口径を小さくすればするほど, 原理的に分解能が改善される. SPM の空間分解能は:

- (1) 物理媒体が浸み出す探針 (プローブ) の絞りの口径
- (2) 物理媒体の測定感度 (総合的な雑音の大きさ)
- (3) プローブ-試料表面間距離に関する物理媒体の減衰距離

により決まる.

SPM では, プローブする物理媒体に対応して, 様々な SPM が開発されている.

主な SPM を次表に挙げる.

略称	英語名	日本語名	物理媒体
STM	scanning tunneling microscopy	走査トンネル顕微鏡	トンネル電子
STS	scanning tunneling spectroscopy	走査トンネル分光法	トンネル電子分光
SP-STM	spin-polarized STM	スピン偏極 S T M	スピン偏極電子
ESTM	electrochemical STM	電気化学 S T M	トンネル電流
BEEM	ballistic electron emission microscopy	弾道電子放射顕微鏡	弾道電子
SFM	scanning force microscopy	走査型力顕微鏡	相互作用一般
AFM	atomic force microscopy	原子間力顕微鏡	原子間力
FFM	friction force microscopy	摩擦力顕微鏡	摩擦力
LFM	lateral force microscopy	水平力顕微鏡	力の表面平行成分
FM-AFM	frequency-modulation AFM	周波数変調 A F M	原子間力
NC-AFM	noncontact-mode AFM	非接触 A F M	原子間力 (引力)
MFM	magnetic force microscopy	磁気力顕微鏡	磁気相互作用
EFM	electrostatic force microscopy	静電気力顕微鏡	静電気力
SMM	scanning Maxwell stress microscopy	走査マックスウェル顕微鏡	マックスウェル応力
NSOM	near-field scanning optical microscopy	近接場光学顕微鏡	近接場光(=SNOM)
SHM	scanning hall-probe microscopy	走査ホールプローブ顕微鏡	ホール起電力
SCaM	scanning capacitance microscopy	走査静電容量顕微鏡	静電容量
TAM	tunneling acoustic microscopy	トンネル音響顕微鏡	超音波 (誘電率)
STP	scanning tunneling potentiometry	走査表面電位顕微鏡	表面電位
SICM	scanning ion-conductance microscopy	走査イオン伝導顕微鏡	イオン電流
SThP	scanning thermal profiler	走査温度分布顕微鏡	熱電対起電力

問 1 6 5 以下の走査トンネル顕微鏡に関して適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) STM と略され、超高真空中でも大気中でも測定できる。
- (b) STM と略され、超高真空中でも水中でも測定できる。
- (c) AFM と略され、水中では測定できない。
- (d) AFM と略され、大気中では測定できない。
- (e) STM と略され、超高真空中でしか測定できない。

1. (b) (e), 2. (a) (b), 3. (a) (e), 4. (c) (d), 5. (c) (e)

解説：(分析法各論 1 6 5) 解答 2

分析法各論 2 4 の解説を参照。

問 1 6 6 シリコン電界効果トランジスタ (MOS-FET) では、シリコン中のドーパント量が特性に大きく影響するため、濃度の分布を詳しく知ることが重要である。この測定に利用できる主な分析法を以下に列挙した。文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

(1) 3 次元アトムプローブ法 (3DAP) : (a) と飛行時間型質量分析器を組合せた手法であり、元素種と原子位置の特定を同時に行うことができるものである。試料を先鋭な針の形状に加工する必要がある。

(2) 走査広がり抵抗顕微鏡法 (SSRM) : プローブと試料表面間を流れる電流を測定し、プローブ・試料間の広がり抵抗を測定することにより、ドーパント濃度の分布を測定できる。もう一つの抵抗成分である (b) の寄与を明らかにしておく必要がある。

(3) 走査容量顕微鏡法 (SCM) : プローブと試料間の (c) を測定することにより、プローブ直下のドーパント濃度分布を知る手法であり、容量の検出手法によっていくつかのバリエーションがある。

(4) ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KFM) : プローブと試料間の仕事関数差あるいは静電ポテンシャルの差を測定するものであり、ドーパントが (d) していれば、測定可能である。

(5) 走査トンネル顕微鏡 (STM) : (e) と試料表面間にバイアスを印加してトンネル電流を流し、その空間マッピングをとることにより、高い空間分解能でドーパント位置を知ることができる。分解能は極めて高いが、試料表面の状態を理想表面状態に保つことが必要となる。

- 1. (a) 電子顕微鏡, (b) 配線抵抗, (c) 静電容量, (d) イオン化, (e) 導電性プローブ
- 2. (a) 電界イオン顕微鏡, (b) 接触抵抗, (c) 浮遊容量, (d) 中性化, (e) 絶縁性プローブ
- 3. (a) 電子顕微鏡, (b) 配線抵抗, (c) 静電容量, (d) イオン化, (e) 導電性プローブ
- 4. (a) 電界イオン顕微鏡, (b) 接触抵抗, (c) 浮遊容量, (d) 中性化, (e) 絶縁性プローブ
- 5. (a) 電界イオン顕微鏡, (b) 接触抵抗, (c) 静電容量, (d) イオン化, (e) 導電性プローブ

解説：(分析法各論 1 6 6) 解答 5

準備中

問 1 6 7 ラザフォード後方散乱法 (RBS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 一般に軽元素に比べて重元素の方が精度良く分析ができる.
- (b) 通常の測定では深さ分解能は 0.2 nm 程度である.
- (c) 水素の分析も可能である.
- (d) 格子欠陥の測定が可能である.
- (e) 膜厚を長さの単位で求めるためには試料の原子密度が必要となる.

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (c) (e)

解説：(分析法各論 1 6 7) 解答 4

分析法各論 6 0, 6 1 の解説を参照.

ここでは、膜厚の求め方について解説する. 薄膜について測定された RBS のエネルギースペクトルの幅は、散乱イオンが薄膜中を進む間に失ったエネルギーの大きさに比例する. この損失エネルギーは、膜の組成と各元素の阻止能を用いて、面密度に変換することができる. すなわち、薄膜のスペクトルの幅から薄膜の面密度すなわち単位面積あたりの原子数が求まる. したがって、膜厚を長さの単位で求めるためには、この面密度を原子密度で割り算する必要がある. もし、膜厚が既知であれば、この面密度を膜厚で割り算することによって、原子密度を求めることができる.

問 1 6 8 透過電子顕微鏡 (TEM) における電子エネルギー損失分光法 (EELS) について適切な記述の組合せはどれか.

- (a) 化学組成分析はできない.
- (b) 弾性散乱電子を用いて分析を行う.
- (c) 結合状態分析が可能である.
- (d) 薄い試料の方が分析に適している.

1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (b) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

解説：(分析法各論 1 6 8) 解答 5

準備中

問 1 6 9 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて分析を行う場合について適切な記述の組合せはど

れか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 格子定数の差が約 0.2%程度しかない Au と Ag の全率固溶合金の化学組成を測定するために、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた。
- (b) 水素濃度を測定するために、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた。
- (c) 試料の局所領域における原子の配位数を調べるために、電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた。
- (d) 試料の厚さ方向に同一原子が配列しているような化合物試料の原子配列を決定するために、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた。

1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (b) (c), 4. (b) (d), 5. (c) (d)

解説：(分析法各論 1 6 9) 解答 2

準備中

問 1 7 0 走査透過電子顕微鏡 (STEM) における電子エネルギー損失分光法 (EELS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 特定の元素の分布を測定できる。
- (b) オージェ電子を検出することができる。
- (c) 内殻電子の束縛エネルギーに関する情報が得られる。
- (d) 価電子帯の状態密度に関するスペクトルが容易に測定できる。

1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (c) (d), 4. (a) (d), 5. (b) (d)

解説：(分析法各論 1 7 0) 解答 2

準備中

問 1 7 1 紫外線光電子分光 (UPS) での検出深さ (光電子の脱出深さ) はどれくらいか。適切なものを 1～5 の番号で答えなさい。ただし、測定する光電子の運動エネルギーは 20～40 eV の範囲であるとする。

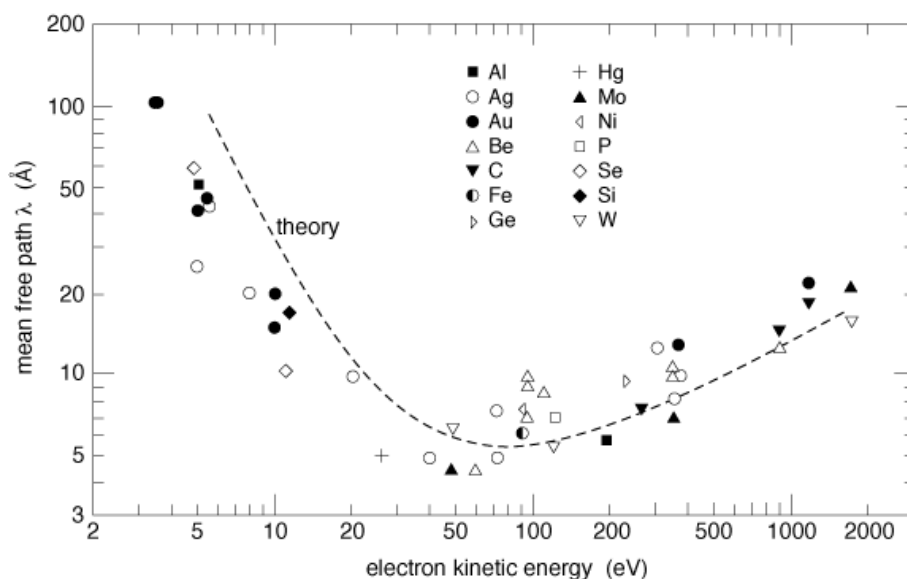
1. 0.5 nm 以下, 2. 0.5～1 nm, 3. 数 nm, 4. 数 10 nm, 5. 1 μm 以上

解説：(分析法各論 1 7 1) 解答 2

固体中で発生した光電子はそのエネルギーを失うことなく表面から放出されなければならないため、表面からほぼ非弾性散乱平均自由行程の深さまでに発生した光電子が測定される。光電子の非弾性散乱平均自由行程は、その運動エネルギーに依存して 1～数 nm である。

紫外線光電子分光 (UPS) で測定される光電子のエネルギーは 10～40 eV であり、最も平均自由

行程が小さな範囲にあり，0.5～1 nm 程度である．ユニバーサル曲線：電子の脱出深さのエネルギー依存性（下図）を参照． <http://www.globalsino.com/micro/TEM/images/TEM9923.gif>



UPS の解説（分析法各論 5 0）

光電子分光は，物質に単色光を照射し外部光電効果により物質から放出された電子の運動エネルギー分布を測定することにより物質の電子状態を調べる実験手法である．励起光として紫外光を用いる場合は紫外光電子分光（UPS）と呼ばれる．紫外光により励起された光電子の運動エネルギーは通常 10～100 eV の領域にある．このエネルギー領域の電子は固体内で非弾性散乱を受けやすく，非弾性散乱を受けずに放出される光電子は表面近傍で励起されたものに限られる．したがって UPS スペクトルは本質的に表面領域の電子状態を反映したものとなる．

UPS は深い内殻準位を測定することはできないが，価電子帯について高分解能で測定できる利点がある．表面のさまざまな物性は表面の価電子状態により決まると考えられることから，表面下電子状態を直接的に測定できる UPS は，表面物理における最も重要な実験手段の一つである．

問 1 7 2 紫外線光電子分光法（UPS）で得ることができない情報はどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. バンド分散，
2. 仕事関数，
3. 電子の結合エネルギー，
4. 非占有状態密度，
5. 電子の運動量

解説：（分析法各論 1 7 2） **解答 4**

UPS の解説（分析法各論 5 0 より）

光電子分光は，物質に単色光を照射し外部光電効果により物質中の占有状態にある電子が励起され，表面から放出された電子の運動エネルギー分布を測定することにより物質の電子状態

を調べる実験手法である。励起光として紫外光を用いる場合は紫外光電子分光（UPS）と呼ばれる。紫外光により励起された光電子の運動エネルギーは通常 10～100 eV の領域にある。このエネルギー領域の電子は固体内で非弾性散乱を受けやすく、非弾性散乱を受けずに放出される光電子は表面近傍で励起されたものに限られる。したがって UPS スペクトルは本質的に表面領域の電子状態を反映したものとなる。

●**角度分解紫外光電子分光（ARUPS）**：分析法各論 2 0 4 を参照。

●**仕事関数**：真空準位と物質のフェルミエネルギー（電子の存在するバンド状態の最大エネルギー）の差。その値は物質により異なるが、ほぼ 2～6eV の間にある。UPS により仕事関数を測定することができる。

問 1 7 3 光電子分光におけるエネルギー分解能 ΔE は、アナライザーの分解能 ΔE_{Ana} と励起光の自然幅 ΔE_{hn} によってどのように表されるか。適切な表式を 1～5 の番号で答えなさい。

1. $\Delta E = \Delta E_{\text{Ana}} + \Delta E_{\text{hn}}$ (和)
2. $\Delta E = \Delta E_{\text{Ana}} \times \Delta E_{\text{hn}}$ (積)
3. $\Delta E = (\Delta E_{\text{Ana}} + \Delta E_{\text{hn}})/2$ (相加平均)
4. $\Delta E^2 = \Delta E_{\text{Ana}}^2 + \Delta E_{\text{hn}}^2$ (自乗和)
5. $1/\Delta E = (1/\Delta E_{\text{Ana}} + 1/\Delta E_{\text{hn}})/2$ (調和平均)

解説：(分析法各論 1 7 3) **解答 4**

光電子分光では原子の内殻遷移から発生する輝線を用いるが、エネルギーの広がり（自然幅 ΔE_{hn} ）がある。これとは独立に電子エネルギーアナライザも有限の分解能を持つ。このような独立な原因で生じるエネルギーの分解能は自乗和の平方根で表される。

問 1 7 4 紫外線光電子分光法（UPS）は固体のどのような情報を得るために用いられることが多いか。適切な語句を 1～5 の番号で答えなさい。

1. 試料の組成,
2. 試料の大きさ,
3. 試料の結晶性,
4. 試料の内殻準位,
5. 試料の価電子帯構造

解説：(分析法各論 1 7 4) **解答 5**

UPS は深い内殻準位を測定することはできないが、価電子帯について高分解能で測定できる利点がある。表面のさまざまな物性は表面の価電子状態により決まると考えられることから、表面下電子状態を直接的に測定できる UPS は、表面物理における最も重要な実験手段の一つである。

問 1 7 5 X 線吸収微細構造法（XAFS）の測定に関する次の文章の (a)～(e) に入れる適切な語

句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

XAFS 測定を固体表面に適用する場合の測定法として (a) 法と (b) 法があるが、前者はさらに (c) 法と (d) 法と (e) 法に分類される。(b) 法は主に硫黄より原子番号が大きな元素の測定に用いられる。(c) 法は (a) 法の中でも最も表面鈍感であるが簡便に測定できるのでよく用いられる。(d) 法と (e) 法は検出する対象が似ているが、(e) 法は電子エネルギー分析器で測定するので正確なスペクトルが測定できる反面、時間を要する。

1. (a) 電子収量, (b) 透過, (c) 部分電子収量, (d) オージェ電子収量, (e) 全電子収量
2. (a) 電子収量, (b) 蛍光収量, (c) 全電子収量, (d) 部分電子収量, (e) オージェ電子収量
3. (a) 蛍光収量, (b) 透過, (c) オージェ電子収量, (d) 全電子収量, (e) 部分電子収量
4. (a) 電子収量, (b) 蛍光収量, (c) 部分電子収量, (d) 全電子収量, (e) オージェ電子収量
5. (a) 蛍光収量, (b) 透過, (c) オージェ電子収量, (d) 部分電子収量, (e) 全電子収量

解説：(分析法各論 1 7 5) 解答 2

表面を対象とする XAFS の測定には、一般的に広く用いられている透過法を使うことができない。そのため、X 線吸収によって生成した内殻空孔に外殻の電子が落ち込む緩和過程を利用する。緩和過程にはオージェ電子放出や蛍光 X 線放出があり、これらを測定することによって吸収強度を得ることができる。前者は、硫黄より原子番号の小さい元素で優位になり、後者はそれより番号の大きい元素で優位になる。オージェ電子はさらに多数の二次電子放出を誘起する。全電子収量はすべての放出電子を測定するので、主にこの二次電子を測定することになる。二次電子は運動エネルギーが 10 eV 未満の（平均自由行程の長い）電子なので表面鈍感になる。オージェ電子を電子エネルギー分析器で分析して検出するオージェ電子収量は目的の元素からのみの信号を捉えることができる点で S/B の良い測定になるが、分析器でオージェ電子を捉える効率は必ずしも良くないので、スペクトルが暗くなる。一方、阻止電位をかけて、ある運動エネルギー以上の電子を捉える部分電子収量法は MCP を使用したりすることで検出効率が良くなり、スペクトルが明るくなるが、基板からの電子が一部入るために S/B はオージェ電子収量より悪くなる。表面 XAFS では、見たいものによって適切な収量法を利用することが大切である。

問 1 7 6 ある吸着分子の遷移モーメントの方向を測定しようと X 線の入射角を変えて X 線吸収端近傍微細構造法 (NEXAFS) を測定したところ、表面垂直からの電場ベクトルの角度 θ が 90° のときと 30° のときのこの遷移モーメントによる遷移強度の強度比 $I(90^\circ)/I(30^\circ)$ は 0.50 であった。このとき、遷移モーメントの表面垂直からの角度は何度か。1～5 の番号で答えなさい。ただし偏光度は 100 % とし、遷移強度は次のように角度に依存するものとする。

$$I \propto \left[1 + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1) \right]$$

(ここで、 θ は表面垂直からの電場ベクトルの角度、 α は表面垂直からの遷移モーメントの角度である.)

1. 84° 2. 76° 3. 69° 4. 43° 5. 35°

解説：(分析法各論 1 7 6) 解答 4

与えられた式に角度と強度比を代入すると次式のようになる.

$$\frac{I(90^\circ)}{I(30^\circ)} = \frac{1 + \frac{1}{2}(3 \cos^2 90^\circ - 1) \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1)}{1 + \frac{1}{2}(3 \cos^2 30^\circ - 1) \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1)} = \frac{1 - \frac{1}{2} \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1)}{1 + \frac{5}{8} \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1)} = 0.50$$

式を整理すると

$$3 \cos^2 \alpha - 1 = \frac{8}{13} \quad \therefore \cos \alpha = \sqrt{\frac{7}{13}} \approx 0.73$$

したがって、 $\alpha = 42.8^\circ$

問 1 7 7 電子線マイクロアナライザー (EPMA) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 電子ビームの照射により励起された連続 X 線を利用して組成分析ができる.
- (b) 有機物分析に最も多く利用されている.
- (c) 水素の分析が不可能である.
- (d) マッピング分析により元素の分布や濃度を表示できる.
- (e) 入射電子エネルギーと特性 X 線強度は比例しない.

1. (a) (b) (c), 2. (c) (d) (e), 3. (b) (c) (d), 4. (a) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 7 7) 解答 2 (分析法各論 1 0 5)

分析法各論 5, 6 の解説を参照.

細く絞られた電子ビームを固体試料 (生体を含む) に照射し, 発生する X 線 (特性 X 線を利用) をはじめ反射電子, 吸収電子, 二次電子, 光などの信号を用いて微小部の観察, 組成分析, 状態分析を行う. 何が, 何処に, どのように結合して, どれだけ存在するのかを明らかにする. 非常に広い応用分野と実績を有し, 数多くあるマイクロアナライザーの中で最も信頼できる標準装置の位置にある. その特徴は

☆ $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 領域の組成分析が可能である.

☆ $10 \mu\text{m} \sim 20 \text{cm}$ 領域の組成分布が分かる.

☆ Be より原子番号の大きい元素が定量性よく分析できる.

☆ 検出限度濃度は, 元素・試料状態によって異なるが, 一部の例外を除いて $0.01 \sim 0.0001 \text{ wt}$ である.

☆ 特性 X 線の波長から, 化学結合状態の情報もある程度得られる.

☆ 全ての固体試料が分析でき、装置も分析技術も良く発達しており信頼性の高い分析法である。
入射電子エネルギー（加速電圧）と X 線強度：試料内で発生する X 線発生量は入射電子エネルギーが高くなるに従い単調に増加する。これは入射電子のエネルギーが高いほど励起が促進されるためで、この点から見ると加速電圧が高いほど X 線強度は大きくなり分析上有利に見える。しかし実際には入射電子エネルギーが高くなると入射電子の試料内への侵入が深くなり、X 線の発生領域も深くなる。その結果 X 線が試料表面から脱出するまでの過程で試料自身による吸収を受け、計測される X 線強度は加速電圧に対し単調に増加しない場合があり、ある加速電圧で極大値を示すことがある。

問 1 7 8 電子線マイクロアナライザー（EPMA）に関する次の記述のなかで (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

EPMA の X 線分光には一般的に波長分散型分光器が使用されており、走査型電子顕微鏡（SEM）に（ a ）型分光器を搭載した装置と比較して大型の分析装置である。この波長分散型分光器では分光結晶により特性 X 線が（ b ）され、検出器で計測される。検出器はガス比例計数管が使用されているが X 線が入射する検出器窓には（ c ）膜と軽元素用に高分子膜が使用されている。EPMA 機能の特長のひとつは光学顕微鏡が搭載されていることである。これにより物質表面の変色等の分析が可能である。一般的に EPMA の試料室は真空中に保たれており、真空排気には（ d ）ポンプや（ e ）ポンプが使用されている。

1. (a) エネルギー分散, (b) ブラッグ反射, (c) ベリリウム, (d) 拡散, (e) ターボ分子
2. (a) 静電型, (b) 放出, (c) BN, (d) ターボ分子, (e) イオン
3. (a) エネルギー分散, (b) ブラッグ反射, (c) BN, (d) 拡散, (e) クライオ
4. (a) ブラッグ反射, (b) 放出, (c) ベリリウム, (d) ターボ分子, (e) イオン
5. (a) 静電, (b) ブラッグ反射, (c) BN, (d) ソープション, (e) ターボ分子

解説：（分析法各論 1 7 8） **解答 1** （分析法各論 1 0 6）

分析法各論 5, 6 の解説を参照。

波長分散型 EPMA の試料ステージは 10～200 mm の可動範囲をもち μm の位置精度を有している。XYZ のほかに回転や傾斜機能のある装置もある。試料の観察、分析位置の決定、X 線分光器の焦点合わせには、光学顕微鏡を用い、分析中も常時観察できるように工夫されている。X 線分光検出器は、わん曲単結晶や人工積層膜、および比例計数管を用いて非常に高精度に分光検出する。4～5 種の分光結晶で波長走査し Be 以上の全元素をカバーする。また電子検出器は、二次電子、反射電子を検出し走査電子顕微鏡としての能力を持っており、これらの走査像と対応した元素分析ができる。

走査電子顕微鏡（SEM）にエネルギー分散型 X 線分光器（EDS）を取り付けた装置（SEM-EDS）があるが、EPMA は波長分散型 X 線分光器（WDS）を搭載しており、機能・性能が異なり区別している。一般的に EPMA の試料室は真空中に保たれており、真空排気にはターボ分子ポ

ンプやディフージョンポンプが使用されている。

問 1 7 9 電子線マイクロアナライザー (EPMA) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) EPMA による定量分析には一般的に標準試料が必要である。
- (b) EPMA による微量炭素の定量分析には ZAF 定量補正法が適している。
- (c) EPMA では全ての検出元素において微小部状態分析が可能である。
- (d) EPMA では分析試料が電子ビームによる熱ダメージを受けることがある。
- (e) EPMA では入射電子エネルギーによって分析領域が変わる。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 7 9) 解答 4 (分析法各論 107)

分析法各論 5, 6 の解説を参照。

●半定量分析；定性分析チャートから未知試料の含有量を算出する分析方法。純物質等のライブラリーを用いて全成分の定量結果を算出する。

●EPMA による定量分析 (分析法各論 6, 1 9, 1 0 7)

EPMA の定量分析は、成分量が既知の標準試料と未知試料 (分析試料) の X 線強度比を利用して行う。ただし実測定値には種々の要因による影響で比例関係が成立しない場合があり、未知試料の重量濃度はその要因を加味した補正係数を掛けて求める。その定量補正には ZAF 補正が最もよく利用され、つぎの効果を補正する。

Z (原子番号効果)：入射電子エネルギーが一定でも物質の平均原子番号の違いにより電子線の侵入領域は異なり、X 線の発生寄与率が異なる。

A (吸収効果)：物質内部で発生した X 線が物質から脱出するまでに吸収を受ける度合いは、発生深さ以外にも構成元素によって異なる。

F (蛍光励起効果)：物質から発生する X 線は、入射電子により励起されたもの以外に、他の構成元素の X 線により二次的に励起されるものも含まれ、その蛍光励起量が異なる。

●微量炭素の定量分析：エネルギーの低い炭素の X 線強度は共存している主成分元素によって吸収されるため、共存元素の含有濃度の違いにより、大きく異なった補正量になる。微量炭素の定量分析には、一般的に、ZAF 補正よりも、濃度既知の標準試料を測定し検量線を作成し、その検量線より未知試料の定量値を算出する検量線法が適している。

EPMA の特徴

☆ 0.1～1 μm 領域の組成分析が可能である。

☆ 10 μm ～20 cm 領域の組成分布が分かる。

☆ Be より原子番号の大きい元素が定量性よく分析できる。

☆ 検出限度濃度は、元素・試料状態によって異なるが、一部の例外を除いて 0.01～0.0001 wt である。

☆ 特性 X 線の波長から、化学結合状態の情報もある程度得られる。

☆ 全ての固体試料が分析でき、装置も分析技術も良く発達しており信頼性の高い分析法である。

問 1 8 0 走査電子顕微鏡 (SEM) に関する適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) SEM に利用される電子として主に二次電子と反射電子があるが、二次電子は反射電子に比べて物質の組成情報を多く有している。
- (b) SEM に利用される二次電子とは一般的に 50 keV 以上のエネルギーの電子を指す。
- (c) SEM に利用される反射電子は主に弾性散乱電子と非弾性散乱電子に分類できる。
- (d) SEM に利用される加速電圧は一般的に数百ボルトから数万ボルトである。
- (e) SEM に利用される一次電子とは電子源より放出された電子ビームを指す。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (d) (e), 3. (b) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 1 8 0) 解答 5 (分析法各論 108)
準備中

問 1 8 1 ⇒ 欠番 (削除)

問 1 8 2 エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) に関する適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) WDS に比較して軽元素の検出感度が高い点が特長である。
- (b) EDS は主に気体電離型検出器を利用したものである。
- (c) シリコンドリフト検出器 (SDD) は Si(Li)検出器に比べて計数率が高い。
- (d) Si(Li)型検出器は冷却が必要である。
- (e) 波長分散型 X 線分光器 (WDS) に比較してエネルギー分解能が低い。

1. (b) (d) (e), 2. (b) (c) (e), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (c) (d)

解説：(分析法各論 1 8 2) 解答 3 (分析法各論 1 1 0)

分析法各論 5, 1 9 の解説を参照。

シリコンドリフトデテクター (SDD) : 分析法各論 1 9 の解説を参照。

問 1 8 3 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

イオン散乱における散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に (a) する。 (b)

程度のエネルギーの軽元素イオンを用いるラザフォード後方散乱法（RBS）では、散乱断面積が非常に（ c ）ので、後方散乱された粒子は試料内で（ d ）されたものがほとんどである。このため RBS による分析は試料内部の元素組成に関して（ e ）。

1. (a) 比例, (b) MeV, (c) 大きい, (d) 多重散乱, (e) 定量性が低い
2. (a) 比例, (b) keV, (c) 小さい, (d) 一回散乱, (e) 定量性が高い
3. (a) 反比例, (b) MeV, (c) 大きい, (d) 多重散乱, (e) 定量性が低い
4. (a) 反比例, (b) MeV, (c) 小さい, (d) 一回散乱, (e) 定量性が高い
5. (a) 反比例, (b) keV, (c) 大きい, (d) スパッター, (e) 定量性が低い

解説：(分析法各論 1 8 3) 解答 4

基礎 5 8, 分析法各論 6 1 の解説を参照.

ラザフォード後方散乱の断面積は、原子の大きさよりも原子核の大きさに近い。したがって、後方散乱されて検出されるイオンの大部分は試料内で 1 回散乱されたものである。1 回散乱されたイオンの強度は、試料中の標的元素の濃度に比例することから、RBS による分析は定量性が高い、ということになる。

問 1 8 4 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

ラザフォード後方散乱法（RBS）では、高速粒子の物質中でのエネルギー損失に基づいて、（ a ）程度の深さまで深さ方向の非破壊定量分析ができる。RBS で用いられる高エネルギーの軽元素イオンのエネルギー損失の原因は、主に物質の（ b ）である。高速粒子が物質中を単位距離進む間の平均のエネルギー損失は（ c ）とよばれ、粒子の種類やエネルギーに（ d ）。H イオンや He イオンに対する（ c ）は、物質の種類（元素）ごとに数表などで与えられている。物質が化合物の場合の（ c ）は、各成分元素の（ c ）を単位体積当たりの原子数で割った量 ϵ から評価することができる。例えば、あるイオンに対するケイ素、酸素の ϵ の値がそれぞれ、 $63.2 \text{ eV} / (10^{15} \text{ atoms/cm}^2)$, $41.5 \text{ eV} / (10^{15} \text{ atoms/cm}^2)$ である場合、同じイオンに対する二酸化ケイ素（ SiO_2 ）の ϵ の値は約（ e ） $\text{eV} / (10^{15} \text{ atoms/cm}^2)$ と分かる。

1. (a) μm , (b) 原子による弾性散乱, (c) エネルギーロス・ストラグリング, (d) 依存する, (e) 56
2. (a) μm , (b) 電子の励起, (c) 阻止能, (d) 依存しない, (e) 49
3. (a) mm, (b) 電子の励起, (c) エネルギーロス・ストラグリング, (d) 依存しない, (e) 56
4. (a) μm , (b) 電子の励起, (c) 阻止能, (d) 依存する, (e) 49
5. (a) mm, (b) 原子による弾性散乱, (c) 阻止能, (d) 依存しない, (e) 146

解説：(分析法各論 1 8 4) 解答 4

分析法各論 6 3 の解説を参照.

ここでは、高速軽元素イオンが物質中を単位距離進む間の平均のエネルギー損失すなわち阻止能について説明する。純物質、たとえばシリコンの阻止能は、単位長さあたりのエネルギー損失、たとえば 300 eV/nm と記述されることがある。これは、シリコンの密度が 2.33 であることが前提となっている。この表記の仕方では、酸素や窒素などの常温で気体の元素、あるいは炭素のようにダイヤモンドやグラファイトなど密度の異なる状態で存在する元素などには適用し難い。そこで、元素の結合状態や存在状態に依存しないように、阻止能を単位面密度（例えば $10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ ）あたりのエネルギー損失として表記することが行われている。さらに、化合物の阻止能は、阻止能の算術平均で表すことができるというブラッグ則が成り立つとの仮定のもとに化合物の阻止能が求められている。問題の例では、二酸化ケイ素の阻止能は、 $(63.2+41.5+41.5)/3 = 49 \text{ (eV/(} 10^{15} \text{ atoms/cm}^2 \text{))}$ と求められる。

問 1 8 5 赤外分析，ラマン分析に関する次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

赤外線吸収は、分子振動に伴って (a) が変化する場合に生じる。一方、ラマン散乱は分子振動によって (b) が変化する場合に観測される。窒素や酸素などの等核二原子分子では、振動が起こっても (c) は変化しないため、(d) は示さないが、(e) は観測される。

1. (a) 分極率, (b) 双極子モーメント, (c) 分極率, (d) ラマン散乱, (e) 赤外吸収
2. (a) 双極子モーメント, (b) 分極率, (c) 双極子モーメント, (d) ラマン散乱, (e) 赤外吸収
3. (a) 双極子モーメント, (b) 分極率, (c) 分極率, (d) 赤外吸収, (e) ラマン散乱
4. (a) 双極子モーメント, (b) 分極率, (c) 双極子モーメント, (d) 赤外吸収, (e) ラマン散乱
5. (a) 分極率, (b) 双極子モーメント, (c) 分極率, (d) 赤外吸収, (e) ラマン散乱

解説：(各論 1 8 5) **解答 4** (基礎 9 1)

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 1 8 6 赤外分光法に関する適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

(a) 赤外顕微鏡では、光学顕微鏡と同様に、ガラスレンズを用いて赤外線を集光して微小部の測定を行なうことができる。

(b) 一般に、赤外スペクトルの横軸の単位は cm^{-1} が多く用いられる。

(c) 減衰全反射 (ATR) 法では、スペクトル領域によって測定深さが異なり、高波数領域ほど測定深さは深くなる。

(d) 分子や結晶の振動モードは様々な種類があるが、およそ官能基の種類によって赤外吸収帯の位置は同じなので、赤外吸収帯から官能基の種類をある程度特定できる場合がある。

(e) ATR とは、金属表面上の薄膜や分子吸着種に用いられる方法で、赤外スペクトルを高感度に測定できる。

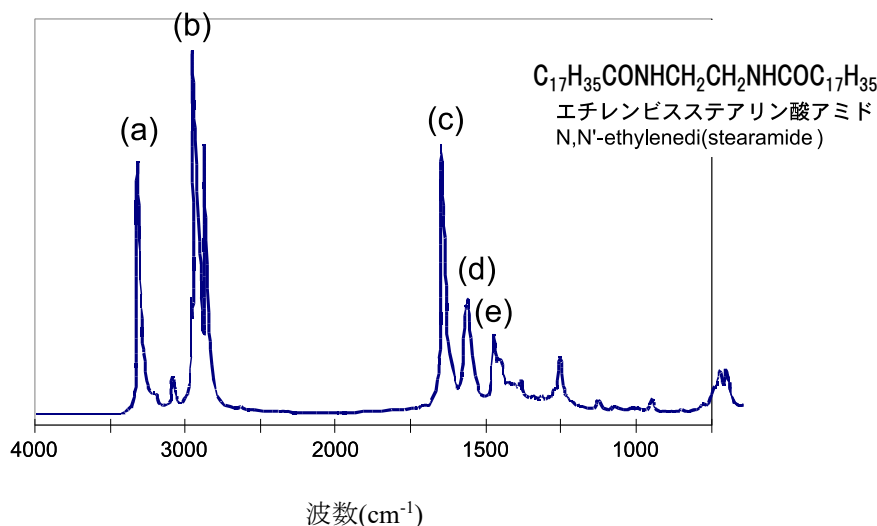
1. (d), 2. (b) (d), 3. (a) (b) (c), 4. (a) (c) (e), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 1 8 6) 解答 2 (～分析法各論 1 4 8)

分析法各論 1 4 8 の解説を引用。

- 赤外スペクトルの横軸は cm^{-1} で表される。
- 高感度反射 (RAS: Reflection Absorption Spectroscopy) 法：金属表面に光を入射させると法線方向の電場が増強されることを利用する。すなわち、入射光と金属面上の法線により形成される平面を入射面として、その面内で振動する波 (平行偏光, p 偏光) を大きな入射角で入射したとき、表面に存在する分子は光の電場と強く相互作用し、強い赤外吸収が検出される。
- 全反射分光 (ATR: Attenuated Total Reflectance) 法 (減衰全反射法)：赤外線を通す高屈折率物質で作られたプリズム (シリコンやダイヤモンドなど) の表面に試料を吸着し、赤外光をプリズムと試料の界面で全反射させる。プリズム表面から約 $1\ \mu\text{m}$ 程度の深さまで赤外光が潜り込むエバネッセント場を利用し、試料の赤外吸収スペクトルを測定する。光の侵入深さは波長程度であり、高周波領域で波長が短くなると測定深さは浅くなる。

問 1 8 7 次の赤外スペクトルの帰属について、適切なものの組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。



1. (a) OH 伸縮振動, (b) CH 伸縮振動, (c) NH 変角振動, (d) C=O 伸縮振動, (e) C=O 伸縮振動
2. (a) NH 伸縮振動, (b) NH 伸縮振動, (c) C=O 伸縮振動, (d) NH 変角振動, (e) CH 変角振動
3. (a) NH 伸縮振動, (b) CH 伸縮振動, (c) C=O 伸縮振動, (d) CH 変角振動, (e) NH 変角振動
4. (a) NH 伸縮振動, (b) CH 伸縮振動, (c) C=O 伸縮振動, (d) NH 変角振動, (e) CH 変角振動
5. (a) CH 伸縮振動, (b) NH 伸縮振動, (c) NH 変角振動, (d) C=O 伸縮振動, (e) C-O 伸縮振動

解説：(分析法各論 1 8 7) 解答 4 (分析法各論 1 4 9)

分析法各論 1 4 9 の解説を引用.

一般に以下の性質がある.

- 原子団の振動モードが伸縮振動の場合, 変角振動より振動数 (波数) が大きくなる.
- 振動している原子団の質量が重い場合, 振動数 (波数) は小さくなる.
- 原子団の結合が強いほど振動数 (波数) が大きくなる.

横軸の波数の数値が大きいほど分子内振動のエネルギー (振動数, 周波数) が大きいことを示している.

分子を構成している原子の注目している結合の力定数 K と結合に関わる原子の質量 m により, その結合に関わる振動の振動数はほぼ $(K/m)^{1/2}$ に依存する. 一般に, 結合の伸縮振動の力定数 K は大きく, 変角振動の力定数は比較的小さい. また結合両端の原子の質量が異なる場合, 近似的に結合量単原子質量の還元質量 m^* ($1/m^* = (1/m_1) + (1/m_2)$) を考えればよい.

分子式から見て OH は存在しない. NH と CH の力定数により, エネルギーは, $NH > CH$.

問 1 8 8 ラマン分光法に関する次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか.

下の 1~5 の番号で答えなさい.

ラマン分光法は, 物質に (a) などの単色光を入射し, 振動エネルギー分だけシフトして発生するラマン散乱光を観測する手法であり, 基本的には (b) と同じように分子や結晶の (c) に関する情報が得られる手法である. 単色光には近赤外光から可視光, 紫外光までの様々な励起光源を選択することができる. (d) のあるような分子や結晶系では, 赤外スペクトルで観測される振動モードはラマンスペクトルでは観測されないといういわゆる (e) が存在する.

- | | | | | |
|--------------|-------------|---------|-----------|---------|
| 1. (a) 赤外光, | (b) 核磁気共鳴法, | (c) 元素, | (d) 反転中心, | (e) 相補性 |
| 2. (a) レーザ光, | (b) 核磁気共鳴法, | (c) 元素, | (d) 回転中心, | (e) 相関性 |
| 3. (a) レーザ光, | (b) 赤外分光法, | (c) 振動, | (d) 回転中心, | (e) 相関性 |
| 4. (a) レーザ光, | (b) 赤外分光法, | (c) 振動, | (d) 反転中心, | (e) 相補性 |
| 5. (a) 赤外光, | (b) 赤外分光法, | (c) 振動, | (d) 反転中心, | (e) 相補性 |

解説：(分析法各論 1 8 8) 解答 4

正解を挿入した問題文が解説となる.

問 1 8 9 ラマン分光法の測定に関して、適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) バンド位置やピーク強度の詳細な解析から、残留応力や温度などの物理量を解析することができる場合もある。
 (b) 蛍光による妨害を避けるためには、励起波長の変更が有効な場合がある。
 (c) ラマンバンドの強度はどのような化合物でも官能基の種類によって決まっており、ラマンスペクトルを用いて官能基の定量を行なうことができる。
 (d) どちらかと言えば官能基に対する感度が高く、骨格振動に関する感度が低い傾向にある。
 (e) 使用する入射光の強度が強いほどラマン散乱強度は大きくなり、入射レーザー強度は常に最大で測定する。

1. (a) (b), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 1 8 9) 解答 1

準備中

問 1 9 0 次の文章中の (a)～(e) に入れる適切な数値の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

図 1 のような $2 \text{ \AA}$ の格子点間隔を有す 2 次元正方格子の結晶表面に加速電圧 15 kV の電子線を矢印 A で示す方位で入射させたとき RHEED パターンは図 2 に示すように 0 次ラウエ帯の 10 および $\bar{1}0$ の両サイドの斑点がシャドウエッジ上に現れた。このとき鏡面反射斑点の縦方向の伸びが両サイドの斑点間の距離の 20% 程度であった。(10) および $(\bar{1}0)$ ロッド間の距離は (a) $[1/\text{\AA}]$ である。エwald 球と (0 0) ロッドとの交点はシャドウエッジ面から

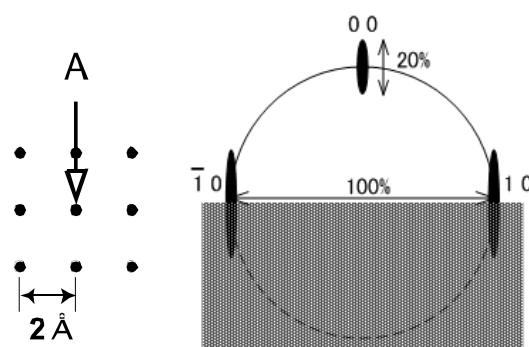


図 1

図 2

(b) $[1/\text{\AA}]$ の位置であるため、入射電子の視射角は $\theta = \sin^{-1}$ (c) である。 θ の値は小さいため $\sin \theta \cong \tan \theta$ の関係を用いれば、(0 0) ロッドの太さは約 (d) $[1/\text{\AA}]$ となり、入射方位の結晶分域の θ 広さは (e) $[\text{\AA}]$ 程度と考えられる。ただし、入射電子の太さや広がりとは考慮しないものとする。

- | | | | | | | | | | |
|--------|---|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|
| 1. (a) | 1 | (b) | 0.2 | (c) | 0.02 | (d) | 0.01 | (e) | 1000 |
| 2. (a) | 2 | (b) | 0.5 | (c) | 0.02 | (d) | 0.02 | (e) | 50 |
| 3. (a) | 1 | (b) | 0.5 | (c) | 0.02 | (d) | 0.01 | (e) | 100 |
| 4. (a) | 2 | (b) | 0.2 | (c) | 0.05 | (d) | 0.05 | (e) | 20 |

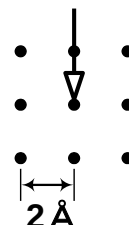
5. (a) 1 (b) 0.5 (c) 0.05 (d) 0.01 (e) 100

解説：(分析法各論 1 9 0) 解答 1 (分析法各論 9 7, 1 4 7)

分析法各論 9 7 の解説を参照.

問 1 9 1 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な数値の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

右図のような 2Å の格子点間隔を有す 2 次元正方格子の結晶表面に加速電圧 10 kV の電子線を矢印の方位に視射角 5° で入射させたときの RHEED パターンを考える. この入射電子の波長は約 (a) Å である. RHEED パターンの 0 次ラウエ帯上に存在する回折スポットの数は (b) 個である. ただし, $\sin 5^\circ = 0.087$ とする. この結晶表面が 2×2 超構造に変化した場合, 0 次ラウエ帯上の回折スポットの数は (c) 個となる. 一方, 図と同じ結晶表面に加速電圧 100 V の電子線を垂直入射したときの LEED パターンについて考える. この入射電子の波長は約 (d) Å であり, (1 0) ロッドへの回折スポットの表面垂直方向から測った開き角は (e) よりも広くなる.



1. (a) 1.2, (b) 3, (c) 5, (d) 0.10, (e) 45°
2. (a) 0.12, (b) 3, (c) 7, (d) 1.5, (e) 30°
3. (a) 0.15, (b) 5, (c) 7, (d) 1.0, (e) 45°
4. (a) 0.12, (b) 5, (c) 9, (d) 1.2, (e) 30°
5. (a) 0.12, (b) 3, (c) 7, (d) 1.2, (e) 30°

解説：(分析法各論 1 9 1) 解答 5 (分析法各論 9 7, 1 4 7, 1 9 0)

各論 9 7 の解説を参照.

問 1 9 2 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

走査トンネル顕微鏡 (STM) では探針先端から試料表面に流れるトンネル電流を測定している. トンネル電流が流れるために, 探針は (a) で, 試料は (b) であることが必要である. 試料に対して探針に負の電圧を印加すると, 電子は, 探針のフェルミ面近傍の (c) 準位から, 試料のフェルミ面近傍の (d) 準位にトンネルする. このとき, トンネル電流は, 試料のフェルミ面近傍の電子数に (e) して, その数はフェルミ面近傍の電子の状態密度と電子のフェルミ分布関数の積で決まる. したがって, 一般に, トンネル電流には, 電極間の垂直距離だけでなく, STM 探針側と試料側の電極の電子の状態密度, 仕事関数, 電子のフェルミ分布関数の情報等も入っている.

1. (a) 導電体, (b) 導電体, (c) 詰まっている, (d) 空いている, (e) 比例
2. (a) 絶縁体, (b) 導電体, (c) 詰まっている, (d) 詰まっている, (e) 比例

3. (a) 絶縁体, (b) 絶縁体, (c) 空いている, (d) 詰まっている, (e) 反比例
 4. (a) 導電体, (b) 導電体, (c) 空いている, (d) 空いている, (e) 反比例
 5. (a) 絶縁体, (b) 絶縁体, (c) 空いている, (d) 空いている, (e) 比例

解説：(分析法各論 1 9 2) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 1 9 3 次の文章中の (a)～(e) に入れる語句として適切な組合せを下の 1～5 から選びなさい。

走査トンネル顕微鏡 (STM) では、探針先端と試料表面間に流れるトンネル電流を測定して、試料表面の (a) の像を観察する。試料に対して探針に正の電圧を印加すると、電子は、(b) トンネルするので、試料のフェルミ面近傍の (c) 準位を観察することになる。逆に、探針に負の電圧を印加すると、試料のフェルミ面近傍の (d) 準位を観察することになる。探針の位置を固定して電圧を変化させトンネル電流を測定することにより、試料表面の (e) の像を観察できる (走査トンネル分光法)。

1. (a) 電子状態, (b) 試料から探針に, (c) 詰まっている, (d) 空いている, (e) 電子分布
 2. (a) 電子状態, (b) 探針から試料に, (c) 詰まっている, (d) 空いている, (e) 電子分布
 3. (a) 原子間力, (b) 試料から探針に, (c) 空いている, (d) 詰まっている, (e) 原子位置
 4. (a) 電子状態, (b) 探針から試料に, (c) 詰まっている, (d) 空いている, (e) 原子位置
 5. (a) 原子間力, (b) 探針から試料に, (c) 空いている, (d) 詰まっている, (e) 原子位置

解説：(分析法各論 1 9 3) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる。

分析法各論 1 1 6 の解説を引用。

走査トンネル顕微鏡 (STM) では、図 1 のように原子尺度で先鋭化した探針を試料表面に近づけ、試料と探針間にバイアス電圧 V_t を印加する。試料・探針間の距離を s とすると、流れるトンネル電流 I_t は、 V_t が大きくないとき ($eV_t \ll \phi$)

$$I_t \propto \rho(E_F) \cdot (V_t/d) \cdot \exp(-\kappa\sqrt{\phi} \cdot s) \quad \dots(1)$$

と書けるので、 s に対して指数関数的に依存する。ここで ϕ は探針と試料の仕事関数 (ϕ_T と ϕ_S) の

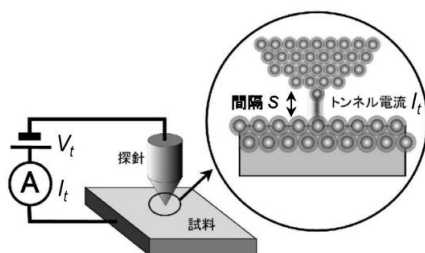


図 1.

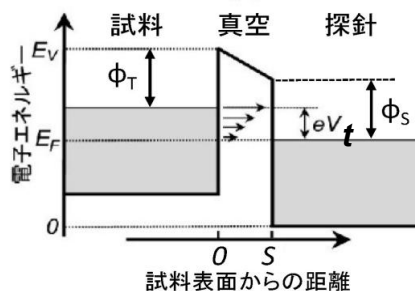


図 2.

平均値であり（図2参照）， κ は $1.0 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$ 程度の定数である． $\rho(E_F)$ はフェルミ準位 E_F での試料の状態密度である．

問194 アトムプローブでは，電圧パルスやレーザーパルスなどにより探針先端から原子を電界蒸発させ，そのイオンが検出器に到達するまでの時間を測定して個々の原子の質量を決める．質量 m の原子が n 価のイオンとして電界蒸発したとき， m/n を探針に印加する電圧 V と飛行時間 t で表す式は下記のどれか．1～5の番号で答えなさい．ただし飛行距離を l ，素電荷を $q=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする．

1. $m/n=(2q/l^2)t^2V$, 2. $m/n=(q/l^2)t^2V$, 3. $m/n=(2q/l)t^2V$, 4. $m/n=(q/l)t^2V$, 5. $m/n=(q/l^2)tV$

解説：（分析法各論194） **解答 1**

電界蒸発した n 価イオンでは，探針に印加する高電圧分のポテンシャルエネルギー（ nqV ）が運動エネルギーに変換されて速度 v になる．エネルギー保存則により

$$mv^2/2 = nqV \quad (1)$$

飛行時間 t は

$$t = l/v \quad (2)$$

であるので，(1)，(2)から v を消去して， $m/n=(2q/l^2)t^2V$ が得られる．

問195 次の文章中の(a)～(e)に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の1～5の番号で答えなさい．

アトムプローブでは，電圧パルスやレーザーパルスなどにより探針先端から原子を電界蒸発させ，そのイオンが検出器に到達するまでの時間を測定して個々の原子の質量を決める．質量 m の原子が n 価のイオンとして電圧 V の探針から速度 v で電界蒸発するとき，イオンの運動エネルギー（ a ）とイオンの静電エネルギー（ b ）は（ c ）．ただし q は素電荷である．また，速度 v は，飛行時間 t ，および，探針から検出器までの飛行距離 l を用いて，（ d ）と表せる．これらにより， m/n は（ e ）と表すことができ，探針試料の原子レベルの質量分析ができる．

1. (a) $mv^2/2$, (b) nqV , (c) 等しい, (d) $v=l/t$, (e) $(2q/l^2)t^2V$
 2. (a) mv , (b) nqV , (c) 等しい, (d) $v=lt$, (e) $(2q/l^2)t^2V$
 3. (a) $mv^2/2$, (b) nqV , (c) 比例する, (d) $v=l/t$, (e) qV^2/lt
 4. (a) mv , (b) nqV^2 , (c) 等しい, (d) $v=lt$, (e) $(2q/l^2)t^2V$
 5. (a) mv , (b) nqV^2 , (c) 比例する, (d) $v=lt$, (e) qV^2/lt

解説：（分析法各論195） **解答 1**

正解を挿入した問題文が解説となる．

分析法各論 1 9 4 の解説を参照.

問 1 9 6 走査トンネル顕微鏡 (STM) に関する次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

STM では, 探針先端と試料表面との間で (a) がトンネルすることにより電流が流れる. 探針-試料間に一定の電圧を印加して探針-試料間の電流を一定に制御することにより探針-試料間の (b) を一定に制御して試料表面像を得る. そのため, STM 像は表面の (c) の像ではなく, 表面の (d) の像である. また, 探針を固定して電圧変化させトンネル電流を測定することにより, 表面の (e) を測定できる.

1. (a) イオン, (b) 斥力, (c) 電子分布, (d) 原子位置, (e) 電子状態
2. (a) 電子, (b) 距離, (c) 電子分布, (d) 原子位置, (e) 電子状態
3. (a) 電子, (b) 距離, (c) 原子位置, (d) 電子分布, (e) 電子状態
4. (a) 電子, (b) 斥力, (c) 原子位置, (d) 電子分布, (e) 伝導率
5. (a) イオン, (b) 距離, (c) 電子分布, (d) 原子位置, (e) 伝導率

解説 : (分析法各論 1 9 6) 解答 3

正解を挿入した問題文が解説となる.

分析法各論 1 1 6 の解説を引用.

走査トンネル顕微鏡 (STM) では, 図 1 のように原子尺度で先鋭化した探針を試料表面に近づけ, 試料と探針間にバイアス電圧 V_t を印加する. 試料・探針間の距離を s とすると, 流れるトンネル電流 I_t は, V_t が大きくないとき ($eV_t \ll \phi$)

$$I_t \propto \rho(E_F) \cdot (V_t/d) \cdot \exp(-\kappa\sqrt{\phi} \cdot s) \quad \dots(1)$$

と書けるので, s に対して指数関数的に依存する. ここで ϕ は探針と試料の仕事関数 (ϕ_T と ϕ_S) の平均値であり (図 2 参照), κ は $1.0 \text{ \AA}^{-1} \text{eV}^{-1/2}$ 程度の定数である. $\rho(E_F)$ はフェルミ準位 E_F での試料の状態密度である.

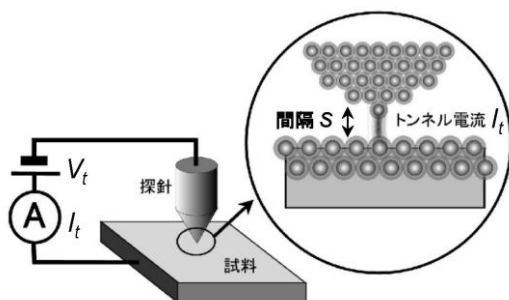


図 1.

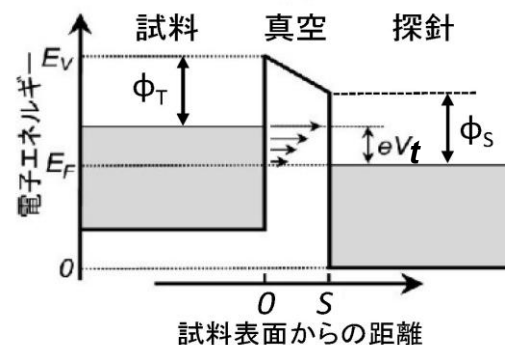


図 2.

問 1 9 7 走査トンネル顕微鏡 (STM) に関する次の文章中の (a)~(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

STM では, 探針先端と試料表面との間に電圧を印加して, トンネル現象による探針-試料間の (a) を一定に制御することにより試料表面凹凸像を得ているが, 実際には表面の (b) の像である. また, 探針を固定して電圧を変化させトンネル電流を測定することにより, 表面の (c) を測定する手法を (d) と呼ぶ.

1. (a) 静電力, (b) 原子位置, (c) 電子状態密度, (d) 走査静電容量顕微鏡
2. (a) 静電力, (b) 電子分布, (c) 電子状態密度, (d) 走査トンネル分光法
3. (a) 電流, (b) 電子分布, (c) 電子状態密度, (d) 走査トンネル分光法
4. (a) 電流, (b) 電子分布, (c) 誘電率, (d) 走査静電容量顕微鏡
5. (a) 静電力, (b) 原子位置, (c) 誘電率, (d) 走査トンネル分光法

解説 : (分析法各論 1 9 7) 解答 3

分析法各論 1 9 3 の解説を参照.

問 1 9 8 石英基板上に EB 蒸着法で膜厚に勾配ができるように不均一に銅薄膜を成膜した. マスクして成膜されなかった部分との段差を触針法で測定したところ, 膜厚はゼロから 50 μm まで連続的に変化していた. 電子線マイクロアナライザー (EPMA) を電子線の加速電圧 20 kV で用い, この膜の銅の特性 X 線の強度を位置を変えて測定した. 膜厚に対する特性 X 線強度の変化の特徴について, 適切な記述は次のうちどれか. 1~5 の番号で答えなさい.

1. 50 μm まで膜厚に比例して増加した.
2. 膜厚の増加とともに減少した.
3. 膜厚に比例して増加するが, やがて増加率は鈍り, 飽和した.
4. 膜厚の自乗に比例して増加した.
5. 膜厚に無関係で, 一定値を示した.

解説 : (分析法各論 1 9 8) 解答 3

分析法各論 5, 6 の解説を参照.

問 1 9 9 電子線マイクロアナライザー (EPMA) に関する適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) ヘリウムの元素分析が可能である.
- (b) ナトリウムの元素分析が可能である.
- (c) アルゴンの元素分析が可能である.
- (d) ホウ素の元素分析が可能である.

(e) 水素の元素分析が可能である。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (b) (e)

解説：(分析法各論 199) 解答 2

細く絞られた電子ビームを固体試料（生体を含む）に照射し、発生する X 線（特性 X 線を利用）をはじめ反射電子，吸収電子，二次電子，光などの信号を用いて微小部の観察，組成分析，状態分析を行う．特性 X 線は，内殻電子をイオン化するのに十分なエネルギーの電子を固体表面に照射したときに，内殻準位にホールが生成され，このホールにエネルギーの高い上の準位の電子が落ち，準位間の結合エネルギー差に等しいエネルギーを持って X 線が発生する．この X 線の波長（エネルギー）と X 線光量子の数を測定することにより，また，入射電子を細いビームにすることにより，微小領域の組成分析ができる．

それゆえ特性 X 線が発生するには試料構成原子の L 殻以上に電子が存在することが必要であり，水素，ヘリウムでは特性 X を得ることはできない．

問 200 二次イオン質量分析法（SIMS）について，つぎの実験・判断において，適切な記述の数はいくつか．下の 1～5 の番号で答えなさい．ここで，質量電荷比を m/e と記述する．

- (a) 窒化ケイ素膜の深さ方向分析において， $m/e = 14$ の質量スペクトルピークで，窒素濃度の変化を調べた．
- (b) リン酸ガラス膜の深さ方向分析において， $m/e = 31$ の質量スペクトルピークの強度変化から，リン濃度の変化を調べた．
- (c) アモルファスシリコン太陽電池の分析において， $m/e = 28, 29, 30$ に質量スペクトルピークが観測された．これらのピーク強度の比は， ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の同位体存在比に対応している．
- (d) 鋼材の腐食部を分析したところ， $m/e = 23$ の質量スペクトルピークが， $m/e = 56$ の質量スペクトルピークの 3 倍の強度を示し，鉄よりナトリウムが多いことが判明した．
- (e) シリコン基板上的アルミニウム薄膜の深さ方向分析を行ったところ，分析を通して酸素が検出された．酸素の信号は，膜中ではほぼ一定であったが，アルミニウム薄膜／シリコン基板界面では，ピークが見られ，膜中よりも濃度が高かった．

1. 0 項目 2. 1 項目 3. 2 項目, 4. 3 項目 5. 4 項目

解説：(分析法各論 200) 解答 1

●SiN 中の窒素分析：SIMS 分析において窒素の原子イオンに対する二次イオン化率は非常に低い．うえ，SiN 中では ^{28}Si の 2 価イオン ($m/e=14$) が干渉する可能性が高いため，適切な選択とは言えない．

- ガラス中のリン分析**：ガラス中からは $m/e=31$ として $^{30}\text{Si}^1\text{H}$ イオンの放出が干渉する可能性があるため、適切とは言えない。
- アモルファスシリコン膜分析**：アモルファスシリコン膜には比較的高濃度の水素が含まれ、 ^{29}Si , ^{30}Si にはそれぞれ、 $^{28}\text{Si}^1\text{H}$, $^{29}\text{Si}^1\text{H}$ の干渉が考えられるため、 $m/e=28,29,30$ のピーク強度比は必ずしも ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の同位体存在比とは対応しない。
- 鋼材中のナトリウム分析**：SIMS では元素によって二次イオン化率が異なり、正イオンではアルカリ金属である $^{23}\text{Na}^+$ が $^{56}\text{Fe}^+$ よりもはるかにイオン化率が高いことが予想されるため、イオン強度比が濃度比に対応していることにはならない。また $m/e=23$ には ^{56}Fe の 2 価イオンが干渉している可能性があることも注意すべきである。
- Al 薄膜－Si 基板界面分析**：二次イオン化率はマトリックスによって異なるため、Al 膜中と Si 基板およびその界面では感度に変化している可能性があり、界面でピークが認められたからと言って必ずしも濃度が高くなっているとは言えない。

問 2 0 1 分光エリプソメトリについて適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 分光エリプソメトリで、バルク試料のバンド構造の情報を得ることができる。
- (b) 分光エリプソメトリの膜厚の測定分解能は、数 μm である。
- (c) 分光エリプソメトリでは、薄膜試料の屈折率、消衰係数、膜厚を一意に決定することができない。
- (d) 分光エリプソメトリで測定可能なのは、膜厚方向に均質な物質のみである。
- (e) 分光エリプソメトリの測定対象は、結晶性の物質のみである。

1. (a) (c), 2. (a) (e), 3. (b) (c), 4. (b) (e), 5. (c) (e)

解説：(分析法各論 2 0 1) **解答 1**

分析法各論 9 5 の解説を引用。

エリプソメトリ（偏光解析）は、1887 年に Drude によって開発され、現在使用されているエリプソメトリの数式も Drude によって導出されている。

レーザーを光源とした単一波長のエリプソメトリは、容易かつ高感度で薄膜の膜厚を測定する計測器として広く使われており、とくに半導体の分野では一般的なものとなっている。

光の波長を変化させて測定を行う分光エリプソメトリは、近年のコンピュータ技術の発展に伴い、この測定技術も飛躍的に発展を遂げ、また測定の自動化も進んだ。その結果、非破壊・非接触の簡便な高感度測定法としての地位を確立し、現在では半導体から有機薄膜の評価まで広く利用されている。

原理：試料に楕円偏光ビームを斜入射し、反射の際の楕円偏光状態の変化を計測して試料の光学的性質を推定する。p-, s-両偏光に対する試料の複素振幅反射係数を r_p , r_s とすると、その比 $r_p/r_s = \tan\Psi \exp(i\Delta)$ が楕円偏光状態の変化を一義的に決め、 Ψ と Δ の組を計測する。

多層膜試料であれば、 r_p , r_s は基板および各層の複素屈折率 $n-ik$ （透明体では $k=0$ ）と各層の

膜厚 d ，入射角 θ ，波長 λ の関数として与えられるので，その中で 2 量のみがエリプソメトリで決定できる．複数の入射角での計測や，波長の関数としての計測，すなわち分光エリプソメトリにより，3 量以上の同時決定が可能となる．

問 2 0 2 粗さが大きな表面での X 線反射率は，滑らかな表面での X 線反射率と比べて，どのようなになるか．適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．ただし入射角とは視射角のことを意味する．

- (a) 入射角の増加に対する減衰率は大きくなる．
- (b) 入射角の増加に対する減衰率は小さくなる．
- (c) 入射角の増加に対する減衰率は変わらない．
- (d) 全反射臨界角度から入射角が大きくなるにつれて減衰する．
- (e) 全反射臨界角度より少し小さな角度から入射角が大きくなるにつれて減衰する．
- (f) 全反射臨界角度より少し大きな角度から入射角が大きくなるにつれて減衰する．

1. (a) (d), 2. (a) (f), 3. (b) (e), 4. (b) (f), 5. (c) (f)

解説：(分析法各論 2 0 2) **解答 1**

原理は分析法各論 8 2 の解説を参照．

問 2 0 3 次の文章中の (a)～(f) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

結晶表面近傍の原子配列構造を調べるための電子回折には (a)，(b)，(c) の 3 種類がある．(a) では (d) 程度のエネルギーの電子線を結晶表面にほぼ垂直に照射し，後方散乱した電子による回折パターンを観察する．(b) では，10 keV 程度の電子線を結晶表面に (e) 照射し，前方散乱した電子による回折パターンを観察する．(c) では，100 keV 程度の電子線を薄膜状の試料に照射し，(f) した電子による回折パターンを観察する．表面に対する感度を向上させるために，(a) では電子線のエネルギー，(b) では電子線の入射角度，(c) では試料の厚さに工夫をしている．

- 1. (a) LEED, (b) RHEED, (c) TED, (d) 100 eV, (e) すれすれに, (f) 透過
- 2. (a) TED, (b) LEED, (c) RHEED, (d) 1 eV, (e) 垂直に, (f) 反射
- 3. (a) LEED, (b) TED, (c) RHEED, (d) 100 eV, (e) すれすれに, (f) 透過
- 4. (a) TED, (b) LEED, (c) RHEED, (d) 100 eV, (e) 垂直に, (f) 反射
- 5. (a) RHEED, (b) LEED, (c) TED, (d) 100 eV, (e) すれすれに, (f) 透過

解説：(分析法各論 203) 解答 1

電子線を結晶表面に垂直に照射して後方散乱電子による回折を観測する方法は低エネルギー電子線回折法 (LEED:Low Energy Electron Diffraction) である。

反射高速電子線回折法 (RHEED ; Reflective High Energy Electron Diffraction) では電子線を結晶表面に浅い角度で入射し、前方散乱電子による回折パターンを観測する。バルクの影響を避けるため電子線の入射角を小さくする必要がある。

透過電子線回折法 (TED;Transmission Electron Diffraction) では、薄膜試料に入射して透過した電子の回折パターンを観測する。電子が透過しやすく表面の影響が大きくなるように膜厚を小さくする必要がある。

問 204 次の文章中の (a)~(e) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

角度分解光電子分光法では、試料表面から特定の方向に放出される光電子の (a) を、(b) の関数として測定する。放出された光電子の運動エネルギーは、照射した紫外線のエネルギーから仕事関数とフェルミ準位を基準として測定した (c) を差し引いた量に等しいので、(a) の測定から逆に (c) を知ることができる。また、物質表面から光電子が真空中に飛び出してくるときには、表面平行方向の (d) が保存されるので、放出方向と運動エネルギーから物質内にいたときの運動量 (の表面平行成分) も計算することができる。これによって、(c) と波数との関係、つまり (e) 関係を測定することができる。

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
1. 運動エネルギー, 放出方向,		ポテンシャルエネルギー,	運動量,	分散
2. 運動エネルギー, 放出方向,		束縛エネルギー,	運動量,	分散
3. 運動エネルギー, 光子エネルギー,		束縛エネルギー,	運動量,	分散
4. 速度,	光子エネルギー,	ポテンシャルエネルギー,	運動エネルギー,	不確定性
5. 速度,	放出方向,	ポテンシャルエネルギー,	運動エネルギー,	不確定性

解説：(分析法各論 204) 解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 205 走査トンネル顕微鏡法 (STM) に関する文章中の (a)~(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

一般に STM 画像は探針形状に強く影響を受ける。試料表面に存在する突起部を探針-試料間距離を一定にして走査することを考える。ただし、基板部分と突起部分とでプローブ信号の探針-試料間距離依存性が異ならないと仮定する。突起の側面部が走査されると、(a) との距離が最短になり水平方向の突起の大きさは本来よりも (b) 画像化される。この試料の水平

方向の大きさは突起の高さと探針の曲率半径に依存して決まる．また，突起の最上部は常に（ c ）により測定されるため，突起の高さは幅よりも（ d ）になる．

1. (a) 探針側面, (b) 大きく, (c) 探針先端, (d) 正確
2. (a) 探針側面, (b) 小さく, (c) 探針先端, (d) 不正確
3. (a) 探針先端, (b) 大きく, (c) 探針側面, (d) 正確
4. (a) 探針先端, (b) 小さく, (c) 探針側面, (d) 不正確
5. (a) 探針側面, (b) 大きく, (c) 探針先端, (d) 不正確

解説：(分析法各論 205) 解答 1

正解を挿入した問題文が解説となる．

問 206 走査トンネル顕微鏡法 (STM) に関する以下の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

先端に複数の突起を持つ探針は，ダブルティップやマルチティップと呼ばれる．これをティップとは探針のことで，これらの呼び名は一つの探針の先端に複数のティップが存在することを表している．ここでは形状が非対称で異なる長さのダブルティップで突起構造を持つ試料を走査することを考える．試料の（ a ）や突起の（ b ）を走査しているときは探針上の最も（ c ）ティップのみが測定に関係するのに対し，長い方のティップが突起構造の近くの平坦部分を走査しているときに短い方のティップが突起構造の側面に近づく状況が起きると，突起構造の複製（ゴースト）が現れる．試料表面に高い突起物が無い場合，マルチティップの影響は（ d ）付近に良く現れる．

1. (a) 平坦部分, (b) 側面部分, (c) 長い, (d) 原子ステップ
2. (a) 傾斜部分, (b) 上面部分, (c) 短い, (d) テラス
3. (a) 平坦部分, (b) 上面部分, (c) 長い, (d) 原子ステップ
4. (a) 傾斜部分, (b) 側面部分, (c) 短い, (d) テラス
5. (a) 平坦部分, (b) 側面部分, (c) 短い, (d) 原子ステップ

解説：(分析法各論 206) 解答 3

正解を挿入した問題文が解説となる．

問 207 走査プローブ顕微鏡法 (SPM) に関する以下の文章中の (a)～(d) に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

SPM による画像は，通常，数秒から数 10 秒の時間をかけて（ a ）により試料上で探針を走査して得られる．その際，試料と探針の相対的な位置関係はサブオングストローム程度の非

常に高い精度で制御され、試料の特定位置の物性情報を取り出すことができる基礎となる。しかし、加熱された試料が徐々に冷えていく際など、試料を含めた SPM 測定系の温度が徐々に変化している状況では、各所が異なる (b) や温度分布を持つために、試料と探針との相対位置がゆっくりと一方向にずれていく現象が起こり測定誤差を生む。これを熱ドリフトという。こうして得られたデータでは、例えば、試料上に描かれた仮想的な円が SPM 画像上で楕円になるなど歪んでしまう。歪みは、ドリフトが大きいほど、同時測定においては測定範囲が (c) ほど、そして走査速度が (d) ほど、大きくなる。

1. (a) 光学的手法, (b) 弾性定数, (c) 狭い, (d) 遅い
2. (a) ピエゾ素子, (b) 熱膨張係数, (c) 狭い, (d) 遅い
3. (a) 光学的手法, (b) 弾性定数, (c) 広い, (d) 速い
4. (a) ピエゾ素子, (b) 弾性定数, (c) 広い, (d) 速い
5. (a) ピエゾ素子, (b) 熱膨張係数, (c) 広い, (d) 速い

解説：(分析法各論 207) 解答 2

正解を挿入した問題文が解説となる。

問 208 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 同位体の分析が可能である。
- (b) 非破壊分析が可能である。
- (c) 深さ方向分析が可能である。
- (d) 定量分析のためには、通常、イオン注入試料が用いられる。
- (e) 標準試料なしで、主成分の定量分析が出来る。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (b) (d), 5. (a) (c) (d)

解説：(分析法各論 208) 解答 5

- 同位体分析：SIMS は質量分析により元素およびその同位体を識別するので、適切な質量 (m/e) の二次イオン種を選択することにより、原理的には同位体を含むすべての元素を分析することができる。
- 破壊分析：SIMS ではイオンスパッタリングにより試料表面を消費することになるので、破壊分析である。
- 深さ方向分析：スパッタリングにより表面から削りながら分析できるので、深さ方向分析が可能である。
- 定量分析：定量分析には、分析対象となる元素と試料マトリックスの組合せによる相対感度係数が必要となるが、それには濃度既知の標準試料として目的の元素がイオン注入された試

料を用いることが多い。

- 主成分の定量分析**：二次イオンの感度（イオン化率）は分析する試料母材（マトリックス）やその組成によって大きく変わり、また測定条件によっても変化するので、定量を行う際には基本的には測定ごとに標準試料が必要となる。

問 2 0 9 二次イオン質量分析法（SIMS）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 水素をはじめ全元素の分析が可能である。
- (b) ppb～ppm レベルでの高感度分析ができる。
- (c) 試料表面の凹凸によらず、元素の正確な面内分布が得られる。
- (d) サブ nm～数 nm の深さ分解能で、深さ方向分析ができる。
- (e) Si 基板のイオン注入試料があれば、SiO₂ 中の不純物元素の定量分析ができる。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：（分析法各論 2 0 9） 解答 1

- 分析元素**：SIMSは質量分析により元素を識別するので、適切な質量（ m/e ）の二次イオン種を選択することにより、すべての元素を分析することができる。
- 検出限界**：二次イオン化率（感度）は測定する元素によって大きく異なるが、適切な測定条件を選択することにより概ね ppb～ppm の検出限界が得られる。
- 試料表面の凹凸**：試料表面に凹凸が存在すると、一次イオンの入射方向や角度によっては凹凸に起因する二次イオンコントラストが生じるため、正しい濃度分布は得られない。
- 深さ方向分解能**：深さ方向分解能は一次イオンのエネルギーや入射角、表面凹凸、クレータの形状と分析位置との幾何学的関係などに依存するが、これらを最適化することでサブ nm～数 nm の深さ分解能を得ることは可能である。
- 主成分の定量分析**：二次イオンの感度（イオン化率）は分析する試料母材（マトリックス）やその組成によって大きく変わり、また測定条件によっても変化するので、定量を行う際には基本的には測定母材ごとに標準試料が必要となる。

問 2 1 0 ⇒ 欠番（削除）

問 2 1 1 二次イオン質量分析法（SIMS）について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 一次イオンの衝突による反跳のため深さ分解能が悪くなることがある。
- (b) 元素の感度係数は、分析対象元素の化学状態によって殆ど変化しない。

- (c) 希ガス元素の分析は一般に困難である.
- (d) 表面近傍では定量性の良い分析は難しい.
- (e) 標準試料が無くても定量性の良い分析が可能である.

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 1 1) 解答 3

- 希ガス分析：希ガスの二次イオン化率は非常に低く，酸素やセシウムによるイオン化効率アップも期待できないため高感度での分析は困難とされる.
- 表面近傍の分析：表面近傍はスパッタ初期速度の変化や感度変化を伴う遷移領域となり，二次イオン強度の挙動がバルク（定常状態）と異なるため，定量化や深さ分解能の解釈は難しい.
- 定量分析：二次イオンの感度（イオン化率）は分析する試料母材（マトリックス）やその組成によって大きく変わり，また測定条件によっても変化するので，定量を行う際には基本的には測定ごとに標準試料が必要となる.
- 衝突カスケード（反跳，ノックオン）：SIMS のスパッタリングは一次イオンと固体内部の相互作用によるものであり，その過程には一次イオンとの衝突カスケード（反跳，ノックオン）による原子のかく乱が含まれ，その影響により深さ方向の分解能は劣化する.
- 元素の感度係数：元素の感度係数は二次イオン化率に比例し，そのイオン化率は元素の仕事関数によって変化するため，周囲の化学状態によっても変化し得る.

問 2 1 2 ラザフォード後方散乱法（RBS）について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 照射イオンより軽い元素が分析出来る.
- (b) 標準試料なしに組成の定量分析が出来る.
- (c) 原理的に非破壊で深さ方向分析が出来る.
- (d) 通常，真空を必要としない.
- (e) 表面から μm 程度の深さまで分析が可能である.

1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (a) (c) (e)

解説：(分析法各論 2 1 2) 解答 4

分析法各論 6 0，6 1，6 4 の解説を参照.

誤った記述のみ説明する．まず，照射イオンより軽い元素では，後方（散乱角 90 度以上）には散乱されないため，後方に設置された検出器では検出できない.

2 MeV の He イオンの大気中での飛程は 10 mm 程度である．試料と検出器との間隔は通常，100 mm 程度であることから，大気圧では測定困難であることがわかる.

問 2 1 3 ラザフォード後方散乱分光法 (RBS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 標準試料を用いずに精度良く定量分析が出来る。
- (b) 原理的に全ての元素の組成分析が出来る。
- (c) イオンスパッタを併用しないで深さ方向分析が出来る。
- (d) 分析室は超高真空を必要とする。
- (e) 照射イオンのエネルギーによって分析できる深さは異なる。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (c) (e), 3. (b) (c) (d), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 1 3) 解答 2

分析法各論 6 0, 2 1 2 の解説を参照。

本問では、分析できる深さのみを説明する。分析できる深さは、照射イオンの飛程によって変わる。照射イオンの飛程は近似的にエネルギーに比例するため、エネルギーが高いほど分析できる深さは深くなる。

問 2 1 4 ラザフォード後方散乱法 (RBS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 通常、多結晶試料では、結晶性や欠陥の評価が行えない。
- (b) 絶縁物では、正確なスペクトルが測定できない場合もある。
- (c) サブ nm の深さ分解能で表面から μm 程度の深さ方向元素分布の測定ができる。
- (d) 標準試料を用いなければ組成の定量分析ができない。
- (e) 試料の損傷が少なく、非破壊深さ方向分析ができる。

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 2 1 4) 解答 1

分析法各論 6 0, 6 1, 6 4 の解説を参照。

- 絶縁物分析：絶縁物は、導電性テープや導電性コーティングを施すことによって RBS 分析できることが多い。導電性テープは、帯電を完全には除去できないことによるスペクトルへの影響の可能性がある。導電性コーティングでは最表面近傍の分析に影響する可能性がある。
- 結晶性や欠陥の評価：結晶性や欠陥を評価するためには、イオンビームの入射方向と結晶軸や結晶面との方向を完全に揃える必要がある。したがって、多結晶試料では結晶性や欠陥を評価することはできない。

問 2 1 5 ラザフォード後方散乱法 (RBS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 同じエネルギーのイオンを使う場合, 水素イオンの方がヘリウムイオンよりも深くまで分析できる.
- (b) ラザフォード散乱断面積は原子番号の 2 乗に反比例する.
- (c) 水素の分析は原理的に不可能である.
- (d) 軽元素試料中に存在する重元素の分析は困難である.
- (e) 通常の測定では深さ分解能は 10 nm 程度である.

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説: (分析法各論 2 1 5) 解答 3

RBS に関する他の解説 (分析法各論 6 0, 6 1, 6 2, 6 3) を参照.

問 2 1 6 イオン散乱における散乱断面積に関する適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 散乱断面積は標的原子の原子番号の 2 乗に比例するが, 入射イオンの原子番号にはよらない.
- (b) 散乱断面積は入射イオンと標的原子のいずれに対しても原子番号の 2 乗に比例する.
- (c) 散乱断面積は散乱角が小さいほど大きい.
- (d) 散乱断面積は散乱角が大きいほど大きい.
- (e) 散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に比例する.
- (f) 散乱断面積は入射イオンのエネルギーの 2 乗に反比例する.

1. (a) (c) (f), 2. (a) (d) (f), 3. (b) (c) (e), 4. (b) (c) (f), 5. (b) (d) (f)

解説: (分析法各論 2 1 6) 解答 4

ラザフォード散乱の式 (基礎 5 8, 分析法各論 6 3 の解説参照) を見れば, 散乱断面積は入射イオンと標的原子の原子番号の 2 乗に比例し, 入射イオンのエネルギーの 2 乗に反比例することがわかる. ラザフォード散乱の式で, 入射イオンの質量に比べて標的原子の質量がある程度以上大きい場合の近似式から, 散乱断面積が $\sin^4(\theta/2)$ に比例することがわかる. $\sin^4(\theta/2)$ は散乱角 θ が 180 度のときに 1 となり, 散乱角 θ が小さくなるにしたがって大きくなることわかる. すなわち, 散乱断面積は散乱角 θ が小さいほど大きくなる.

問 2 1 7 中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

- (a) RBS (ラザフォード後方散乱法) に比べると定量性が非常に悪い.
- (b) 分析の原理は RBS と同じであるがアナライザーが異なる.
- (c) RBS よりも深さ分解能は良い.
- (d) H イオンよりも He イオンを使う方が深さ分解能は良い.
- (e) 原理的にすべての元素の分析が可能である.

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (a) (c) (e)

解説 : (分析法各論 2 1 7) 解答 2

MEIS を RBS と比較したときの特徴は, アナライザーの違いに起因するもので, MEIS は静電型もしくは磁場型のエネルギー分析器を搭載しているためにエネルギー分解能が高いことから深さ分解能も高いということである. その他は RBS と同等であるから RBS の解説を参照していただきたい.

問 2 1 8 中エネルギーイオン散乱法に関する適切な記述の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

- (a) 静電型アナライザーもしくは表面障壁型の半導体検出器が使われる.
- (b) 静電型もしくは磁場型のアナライザーが使われる.
- (c) 入射イオンには H 以外に, Ne や Ar イオンも使われる.
- (d) 高エネルギーイオン散乱法よりも, 深さ分解能が高い.
- (e) 同一照射量では, 高エネルギーイオン散乱法よりも試料の照射損傷が大きい.

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (d) (e), 4. (a) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説 : (分析法各論 2 1 8) 解答 3

同一照射量で, MEIS が RBS よりも照射損傷が大きい最大の原因は, 散乱断面積にある. 散乱断面積は, 照射イオンのエネルギーの 2 乗に反比例することから, 2 MeV の He イオンを用いる RBS と 400 keV の He イオンを用いる MEIS を比較すると, 散乱断面積は MEIS が 25 倍も大きいので, 散乱による損傷は照射量が同じであれば MEIS が大きい.

他は, 分析法各論 6 8, 2 1 7 及び RBS の解説を参照していただきたい.

問 2 1 9 低エネルギーイオン散乱分光法に関する適切な記述の組合せはどれか. 下の 1～5 の番号で答えなさい.

- (a) 磁場型のアナライザーが使われる.

- (b) 静電型の他に飛行時間型のアナライザーも使われる。
- (c) 入射イオンには H や He イオンの他に Ne イオンなども使われる。
- (d) 中エネルギーイオン散乱法よりも質量分解能が低い。
- (e) 表面原子配列に関する情報が得られる。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (c) (e), 4. (a) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 1 9) 解答 3

分析法各論 6 9 の解説を参照。

LEIS の特徴は、分析法各論 6 6 で説明したように、シャドウコーンを利用して表面原子配列に関する情報が得られることであり、静電型もしくは飛行時間型アナライザが用いられる。さらに、表面の元素識別能力を高くするために、Ne を試料に照射して質量分解能を上げることも行われている。

問 2 2 0 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 一般に、オージェ電子分光法 (AES) よりも微量分析が可能である。
- (b) 数 keV から数 100 keV のイオン(一次イオン)を試料に照射し、スパッタリングにより試料表面から発生したイオン(二次イオン)を検出する分析手法である。
- (c) 水素を検出できる唯一の表面分析法である。
- (d) 希ガス元素の分析は一般に困難である。
- (e) 標準試料を使わない場合、定量性の良い分析は困難である。

1. (a) (b) (e), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2 0) 解答 4

- 微量分析：SIMS では質量分離された二次イオンをカウントすることによりダイナミックレンジの広い計測ができるため、ppm から ppb レベルの微量元素を検出することが可能であり、XPS や AES, RBS に比べて感度が高い分析手法といえる。
- 一次イオンエネルギー：SIMS におけるスパッタリングでは、一次イオンのエネルギーとしては数 100 eV から数 10 keV 程度である。
- 水素の分析：SIMS 以外には、RBS と同じくイオン散乱法において、水素前方散乱 (HFS) により水素の分析が可能である。
- 希ガス分析：希ガスの二次イオン化率は非常に低く、酸素やセシウムによるイオン化効率アップも期待できないため高感度での分析は困難とされる。
- 定量分析：二次イオンの感度 (イオン化率) は分析する試料母材 (マトリックス) やその組成によって大きく変わり、また測定条件によっても変化するので、定量を行う際には基本的

には測定ごとに標準試料が必要となる．そのため標準試料なしで文献値の感度係数を用いる場合には、大きな誤差が生じる．

問 2 2 1 ダイナミック二次イオン質量分析法（dynamic-SIMS）について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 深さ方向分解能は一次イオンのエネルギーのみで決まる．
- (b) スパッタ収率（atoms/ions）やスパッタ速度（nm/s）は一次イオンのエネルギーや入射角に強く依存する．
- (c) 二次イオン化率は一次イオン種に強く依存する．
- (d) 二次イオン強度（counts/s）は一次イオン電流量だけでなく一次イオンのエネルギーや入射角にも依存する．
- (e) 最近の SIMS 分析では、一次イオンとして酸素イオンやセシウムイオンは用いられない．

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：（分析法各論 2 2 1） 解答 2

- 深さ分解能**：SIMS における深さ分解能を支配する要因は様々であり、一次イオンのエネルギーによる原子攪乱の影響（これは入射角にも依存する）以外に、表面凹凸、クレータの形状と分析位置との幾何学的関係などがある．
- スパッタ収率とスパッタ速度**：一般に一次イオンエネルギーが大きいほど、また斜め入射になるほど、スパッタ収率およびスパッタ速度は大きくなる．
- 二次イオン化率の一次イオン種依存性**：一次イオン種によりスパッタ表面の化学状態が異なるため、そこから放出される二次イオンのイオン化率には差が生じる．一次イオンとして酸素イオンを用いることにより表面が酸化され正二次イオン化率が高くなり、セシウムイオンを用いることで表面が還元されて負二次イオン化率が高くなるのはそのためである．
- 二次イオン強度**：二次イオン強度はスパッタ収率にも比例するため、一次イオンのエネルギーや入射角にも依存する．
- 一次イオン**：SIMS では二次イオン化率を高めるために一次イオンとして酸素やセシウムのイオンビームを用いるのが一般的である．

問 2 2 2 二次イオン質量分析法（SIMS）について適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

- (a) 深さ方向分布の深さは、スパッタクレータの深さを実測した値を用いる場合が多い．
- (b) 相対感度係数は測定対象不純物元素とマトリックス材料の構成元素の二次イオン強度の比から計算する．

- (c) 相対感度係数は測定対象元素のみに依存し、その対象元素の化学状態（例えば酸化物と炭化物など）には依存しない。
- (d) 相対感度係数は注入ドーズ量が既知のイオン注入試料を用いて評価することができる。
- (e) スパッタクレータの深さは走査プローブ顕微鏡で測定することが多い。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (b) (c) (d), 4. (a) (c) (d), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2 2) 解答 2

- 分析深さとクレータ深さ：スパッタ速度は一次イオンの照射条件や試料（母材，組成，構造など）によって異なるため，SIMS 分析後のクレータ深さを実測することで，校正に必要なスパッタ速度を求めるのが一般的である。
- 相対感度係数（二次イオン強度比）：相対感度係数 k は， $k = C \times I_M / I$ （ I は対象となる不純物元素の二次イオン強度， I_M はマトリックス元素の二次イオン強度， C は不純物元素の濃度）で表わされ，既知濃度 C とイオン強度比 I_M / I から算出できる。
- 相対感度係数（化学状態依存）：二次イオン化率は測定元素のみならず，元素の仕事関数にも依存するため，その化学状態によって変化する。
- 相対感度係数（イオン注入試料分析）：相対感度係数はイオン注入試料を測定し，その注入ドーズ量と深さ方向での二次イオン強度積分値／マトリックスイオンの強度比から算出することができる。
- 分析深さの計測法：スパッタクレータの深さを測定する手法は問わないが，簡便的な方法として一般に触針式の表面粗さ計を用いることが多い。

問 2 2 3 粒子励起 X 線分析(PIXE) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 通常，特性 X 線の測定には半導体検出器が用いられる。
- (b) 通常，プローブには数 MeV のプロトンが用いられる。
- (c) 電子線マイクロアナライザー（EPMA）に比べると感度が悪い。
- (d) 通常，10 nm 程度の分解能で深さ方向分析が可能である。
- (e) 数 10 μg 程度の試料でも分析が可能である。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (b) (e), 5. (a) (c) (e)

解説：(分析法各論 2 2 3) 解答 4

PIXE は数 MeV の H 又は He イオンを固体試料に照射し，発生した特性 X 線を Si(Ge)等の半導体検出器を用いて分析する手法である。SEM-EDX の電子線を高エネルギーイオンに置き換えたものと考えるとわかりやすい。PIXE 分析の主たるバックグラウンドは，電子線照射の場合と同様に，イオン照射により発生する制動放射に起因する連続 X 線であるが，その強度は電子線

照射の場合よりも弱いことから特性 X 線の S/N 比が非常に高く、ppm オーダーの微量分析が可能となっており、数 10 μg あれば十分に分析可能である。

SEM-EDX と同様に、深さ方向分析ができる分析手法ではなく、H, He, Li 等の軽元素も分析できない。

プローブには水素も He も使われるが、プロトンの方が一般的である。

問 2 2 4 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) 水素をはじめ全元素の分析が可能である。
- (b) 走査型の SIMS では、収束した一次イオンビームを試料の分析エリアを含む x-y 方向に走査し、これと同期させて二次イオンを検出することで、元素の面内分布が得られる。
- (c) 一般にスパッタリングによる二次イオン化率は 10～50% と非常に高いため、ppb～ppm レベルでの高感度分析ができる。
- (d) 標準試料なしで、不純物元素の定量分析ができる。
- (e) 一般に一次イオンの加速エネルギーを低くすることで、深さ方向の分解能は向上する。

1. (a) (b) (d), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2 4) **解答 2**

- 分析元素：**SIMS は質量分析により元素を識別するので、適切な質量 (m/e) の二次イオン種を選択することにより、すべての元素を分析することができる。
- 二次イオン化率：**SIMS における二次イオン化率は非常には小さい (%あるいはそれ以下で、元素によっても大きく異なる) が、適切な測定条件を選択することにより概ね ppb～ppm の検出限界が得られる。
- 元素の面内分布：**二次イオンイメージは、試料の分析エリアを含む x-y 方向の一次イオンビーム走査と同期させて二次イオンを検出して得られる。
- 深さ方向の分解能：**SIMS における深さ分解能を支配する要因には様々なものが考えられるが、一次イオンエネルギーを低くしてミキシング効果を抑制し試料内部のかく乱領域を浅くすることにより、深さ方向分解能は向上する。
- 不純物元素の定量分析：**二次イオンの感度 (イオン化率) は分析する試料母材 (マトリックス) やその組成によって大きく変わり、また測定条件によっても変化するので、定量を行う際には基本的には測定ごとに標準試料が必要となる。

問 2 2 5 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 希ガス元素の分析は一般に困難である。
- (b) スパッタ速度を遅くすればするほど深さ分解能は向上し、浅い領域の深さ方向分布を正確に測定することができる。
- (c) SIMS の深さ方向分析を定量化するためには、同じ材料 (マトリックス) の標準試料が必要である。
- (d) 表面界面とその近傍では二次イオン化率やスパッタ収率が変化するが、元素の相対感度係数は、バルクでの値と変わらない。
- (e) 装置の真空度により、特に大気成分元素の検出下限 (バックグラウンド) は変動する。

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (c) (e), 5. (b) (d) (e)

解説 : (分析法各論 2 2 5) 解答 4

- 希ガス元素分析：希ガスの二次イオン化率は非常に低く、酸素やセシウムによるイオン化効率アップも期待できないため高感度での分析は困難とされる。
- スパッタ速度と深さ分解能の改善：深さ方向分解能は一次イオンのエネルギーや入射角、表面凹凸、クレータの形状と分析位置との幾何学的関係などに依存する。スパッタ速度を遅くすることにより深さ方向のデータ間隔は細くなるが必ずしも深さ分解能の改善にはならない。
- 標準試料：二次イオンの感度 (イオン化率) は分析する試料母材 (マトリックス) やその組成によって大きく変わるため、定量を行う際には同じ材料ごとに標準試料が必要となる。
- 表面界面とその近傍での分析：表面界面とその近傍では二次イオン化率やスパッタ収率が変化するため、これらに比例する二次イオン強度はバルクでの値から変化する。その挙動は元素によって異なると考えられるため、相対感度係数もバルクの値とは異なることが予想される。
- バックグラウンドと残留ガス：装置内の残留ガス成分はバックグラウンドとして寄与するため、真空度を良くすることにより大気成分元素 (H,C,O,N など) の検出下限は低減する。

問 2 2 6 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 深さ方向分解能は一次イオンエネルギーに依存しない。
- (b) スパッタ収率 (atoms/ion) やスパッタ速度 (nm/s) は一次イオンエネルギーや入射角に強く依存する。
- (c) 二次イオン化率は一次イオン種に強く依存する。
- (d) 二次イオン強度 (counts/s) は一次イオン電流量だけでなく一次イオンエネルギーや入

射角に依存する.

(e) 二次イオンの相対感度係数は、マトリックスが同じであれば、一次イオンの入射角を変えても変化しない.

1. (a) (b) (c), 2. (b) (c) (d), 3. (c) (d) (e), 4. (a) (d) (e), 5. (b) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2 6) 解答 2

- 深さ分解能：SIMS における深さ分解能を支配する要因は様々であり、一次イオンのエネルギーによる原子攪乱の影響（これは入射角にも依存する）はもちろん、表面凹凸、クレータの形状と分析位置との幾何学的関係などがある.
- 斜め入射とスパッタ収率：一般に一次イオンエネルギーが大きいほど、また斜め入射になるほど、スパッタ収率およびスパッタ速度は大きくなる.
- 一次イオン種と二次イオン化率：一次イオン種によりスパッタ表面の化学状態が異なるため、そこから放出される二次イオンのイオン化率には差が生じる. 一次イオンとして酸素イオンを用いることにより表面が酸化され正二次イオン化率が高くなり、セシウムイオンを用いることで表面が還元されて負二次イオン化率が高くなるのはそのためである.
- 二次イオン強度の一次イオンエネルギー、入射角依存性：二次イオン強度はスパッタ収率にも比例するため、一次イオンのエネルギーや入射角にも依存する.
- 相対感度係数の一次イオンエネルギーや入射角依存性：相対感度係数は分析対象元素のイオン強度とマトリックス強度の比で表され、それぞれの二次イオン化率の入射角依存性は異なることが考えられる. よって入射角により相対感度係数は変化し得る.

問 2 2 7 二次イオン質量分析法 (SIMS) について適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

- (a) 濃度定量に用いられる相対感度係数は、測定対象不純物元素とマトリックス材料の構成元素の二次イオン強度の比から計算する.
- (b) 相対感度係数は、注入ドーズ量が既知のイオン注入試料を用いて評価することができる.
- (c) 表面界面とその近傍では、二次イオン化率やスパッタ収率が変化するが、元素の相対感度係数は、バルクの値と変わらない.
- (d) 相対感度係数は測定対象元素のみに依存し、その対象元素が含まれるマトリックス材料には依存しない.
- (e) 多層構造試料の深さ校正を正しく行うには、それぞれの層のスパッタ速度を求めておく必要がある.

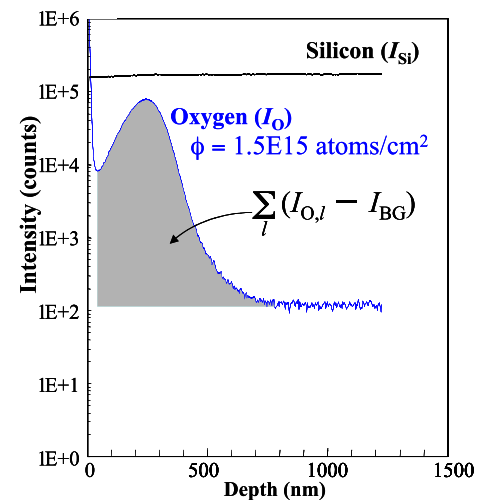
1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (e), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2 7)

解答 2

- 相対感度係数 (二次イオン強度比)**：相対感度係数 k は、 $k = C \times I_M / I$ (I は対象となる不純物元素の二次イオン強度、 I_M はマトリックス元素の二次イオン強度、 C は不純物元素の濃度) で表わされ、既知濃度 C とイオン強度比 I_M / I から算出できる。
- 相対感度係数 (イオン注入試料分析)**：相対感度係数はイオン注入試料を測定し、その注入ドーズ量と深さ方向での二次イオン強度積分値／マトリックスイオンの強度比から算出することができる。
- 相対感度係数 (マトリックス依存)**：二次イオン化率は同じ元素であってもその仕事関数にも依存するため、マトリックスや周囲の化学状態によって変化する。
- 表面界面とその近傍**：表面界面とその近傍では二次イオン化率やスパッタ収率が変化するため、これらに比例する二次イオン強度はバルクでの値から変化する。その挙動は元素によって異なると考えられるため、相対感度係数もバルクの値とは異なることが予想される。
- 多層構造試料の深さ校正**：多層構造試料の深さ校正では、それぞれの層のスパッタ速度を求めておく必要がある。

問 2 2 8 右図はシリコンウェーハに酸素 ^{16}O をイオン注入して作製されたダイナミック二次イオン質量分析 (D-SIMS) 用標準試料の負二次イオン深さ方向分布である。イオン注入量は $\phi = 1.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ であり、SIMS 測定サイクルは $\Delta z = 3.6 \text{ nm}$ 、酸素プロファイル強度の積分値 (ただし最表面の自然酸化膜の寄与は除く) は $\sum (I_{O,l} - I_{BG}) = 3.87 \times 10^6 \text{ counts}$ 、マトリックスである Si のイオン強度は $I_{Si} = 1.71 \times 10^5 \text{ counts}$ であった。これらの数値から算出される $^{16}\text{O}^-$ の相対感度係数 $k_O (\text{atoms/cm}^3)$ は、次のうちどれか。1～5 の番号で答えなさい。



1. 3.68×10^{19} , 2. 1.84×10^{20} , 3. 3.68×10^{20} , 4. 1.84×10^{21} , 5. 3.68×10^{21}

解説：(分析法各論 2 2 8)

解答 2

$$k_O (\text{atoms/cm}^3) = \phi / \sum (I_{O,l} - I_{BG}) \times I_{Si} / \Delta z$$
$$= 1.5 \times 10^{15} / 3.87 \times 10^6 \times 1.71 \times 10^5 / 3.6 \times 10^{-7} = 1.84 \times 10^{20}$$

問 2 2 9 スタティック二次イオン質量分析 (S-SIMS) について適切な記述の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

- (a) ダイナミック二次イオン質量分析 (D-SIMS) よりも試料の照射損傷が少なく、分子イオンや大きなフラグメントが検出可能だが、これは S-SIMS の一次イオンのエネ

ルギーが低いためである。

(b) 飛行時間型質量分析器 (TOF) でのみ測定できる。

(c) 元素情報以外に、結晶構造の深さ方向分布が得られる。

(d) より重いイオンや、クラスターイオンを一次イオンとして用いることで、分子イオンや高質量のフラグメントイオンの二次イオン収率を向上できる。

(e) D-SIMS のような一次イオンによる化学的増感効果は得られにくい。

1. (a) (b), 2. (a) (c), 3. (b) (d), 4. (c) (d), 5. (d) (e)

解説：(分析法各論 2 2 9) 解答 5

- 照射損傷**：Static-SIMS の条件は測定終了までの一次イオン照射量を $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下に抑えること (Static 条件) であり、必ずしも一次イオンエネルギーを低くする必要はない。なお、Static 条件の根拠は、多くの有機分子の消滅断面積 σ の値が $10^{-12} \sim 10^{-14}$ cm² (分子量に依存) であることに基づく。
- 質量分析器**：Static 条件による測定は質量分析計によらず可能である。ただし、Static 条件では生成量の少ない二次イオンを効率よく計測するには TOF-SIMS は優れている。
- 深さ方向分布**：Static 条件では一次イオン照射量は $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下と極めて少なく、最表面に存在する化合物や化学構造の情報は得られても、それらの深さ方向分析はできない。クラスターイオンビームで可能となった有機物の深さ分析は、イオン照射量の定義からは D-SIMS である。
- 重いイオンやクラスターイオン**：分子イオンや高質量のフラグメントイオンは、一次イオンの衝撃直下より少し離れた領域 (エネルギー伝搬の分布では裾野の領域) より効率的に放出されやすい。重いイオンやクラスターイオンを一次イオンとして用いると、その飛程は浅くエネルギーを平面方向に伝搬する (エネルギー伝搬の裾野が広がる) ため、二次イオン放出領域は拡大されてその収率が大きくなる。
- 化学的増感効果**：Static 条件では一次イオンによる被覆は $1 \times 10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下と低いため、その化学的増感効果は期待できない。

問 2 3 0 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) に関する次の文章中の (a)～(c) に入る適切な語句の組合せはどれか。下の 1～5 の番号で答えなさい。

一次イオン 1 個を表面に衝撃した際、衝撃点を中心に損傷が広がるが、この損傷領域の大きさを (a) と呼ぶ。イオンを多数照射すると、損傷領域は増加するが、損傷領域の面積割合が 1% 程度になるドーズ量を static limit と呼び、一般に約 (b) ions/cm² である。例えば、100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の領域を、3.2 nA (at DC mode) の一次イオンビームで、パルス幅 20 ns、パルスレート 10 kHz で測定した場合、(c) 程度の時間でドーズ量が 1% 程度になる。ただし、電子の素電荷を 1.6×10^{-19} C とする。

1. (a) イオン化断面積, (b) $10^9 \sim 10^{10}$, (c) 60 sec
2. (a) 損傷断面積, (b) $10^9 \sim 10^{10}$, (c) 30 sec
3. (a) 損傷断面積, (b) $10^{12} \sim 10^{13}$, (c) 300 sec
4. (a) 損傷断面積, (b) $10^{12} \sim 10^{13}$, (c) 60 sec
5. (a) イオン化断面積, (b) $10^{14} \sim 10^{15}$, (c) 1 sec

解説：(分析法各論 2 3 0) 解答 4

TOF-SIMS で一次イオン 1 個を表面に衝撃した際、衝撃点を中心に損傷が広がるが、この損傷領域の大きさを損傷断面積 (damage cross section), あるいは消滅断面積 (disappearance cross section) と呼ぶ。固体表面の原子密度が 10^{15} atoms/cm² 程度、スパッタ収率が 1~10 であるとする、損傷領域の面積比が 1%となる 10^{13} atoms/cm² 程度に抑えるためには一次イオンのドーズ量は $10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm² 以下 (Static limit) にしなければならない。例えば、 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の領域を、3.2 nA (at DC mode)の一次イオンビームで、パルス幅 20 ns, パルスレート 10 kHz で測定した場合、ドーズレート Γ (単位時間当たりのドーズ量: ions/cm²·s) は、

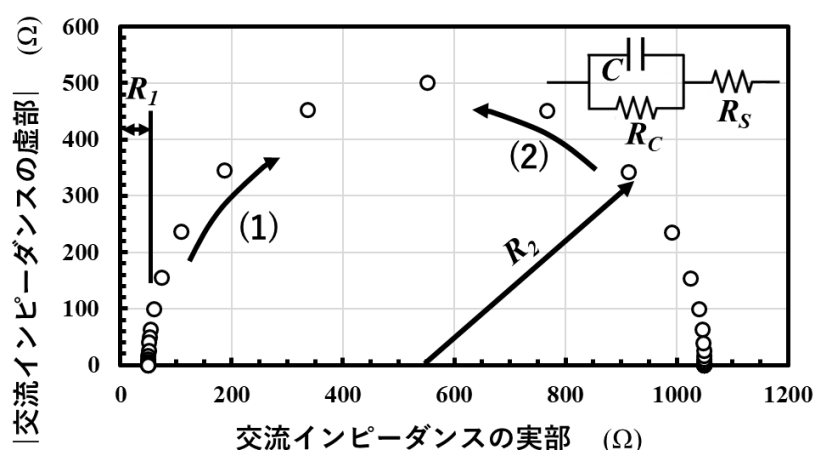
$$\Gamma = 3.2 \times 10^{-9} (\text{A}) / 1.6 \times 10^{-19} (\text{C}) \times 2 \times 10^{-8} (\text{s}) \times 10^4 (\text{s}^{-1}) / 10^{-4} (\text{cm}^2) = 4 \times 10^{10} (\text{ions/cm}^2 \cdot \text{s})$$

となる。したがって、一次イオンの照射時間としては 25~250 秒で Static limit の $10^{12} \sim 10^{13}$ ions/cm²に達することになる。

----- 新規追加(2025 年度春) -----

問 2 3 1 固液界面での電気化学反応に関する下の説明文について適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

固液界面での電荷移動過程が律速する場合の電気化学反応において、周波数を変えながら数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧を印加する場合を考える。その電流応答から複素インピーダンスを求めると右図の例のような、実数軸上の $R_1 + R_2$ の位置を中心とする半径 R_2 の円弧上にプロットが得られ、その特性は挿入図のような等価回路で記述できる。ここでは固液界面の電荷移動抵抗を R_c , 容量を C とする。また、溶液抵抗を R_s とした。



- (a) 周波数を増加していくと測定点は(1)の矢印の方向に移動する。
- (b) 周波数を増加していくと測定点は(2)の矢印の方向に移動する。

- (c) R_1 が R_s , R_2 が R_c に対応する.
 (d) R_2 が R_s , R_1 が R_c に対応する.
 (e) R_1 が R_s , R_2 の 2 倍が R_c に対応する.
 (f) R_2 の 2 倍が R_s , R_1 が R_c に対応する.
 (g) このようにプロットをした図をナイキスト線図 (Nyquist plot) とよぶ.
 (h) このようにプロットをした図をボード線図 (Bode plot) とよぶ.
 (i) 交流インピーダンスの虚部の絶対値が最大となる周波数は $2\pi/(R_s \cdot C)$ であり, これから固液界面の容量 C が求められる.
 (j) 交流インピーダンスの虚部の絶対値が最大となる周波数は $2\pi/(R_c \cdot C)$ であり, これから固液界面の容量 C が求められる.

1. (a) (c) (h) (j), 2. (a) (d) (h) (i), 3. (a) (f) (g) (i), 4. (b) (e) (g) (i), 5. (b) (e) (g) (j)

解説: (分析法各論 2 3 1) 解答 5

右図の等価回路の両端の電圧を V とすれば
 容量 C 側の線路をたどると,

$$V = \frac{1}{C} \int_0^t I_1 dt + R_s \cdot I \quad (1)$$

抵抗 R_c 側の線路をたどると,

$$V = R_c \cdot (I - I_1) + R_s \cdot I \quad (2)$$

(2)より,

$$I_1 = \frac{(R_c + R_s) \cdot I - V}{R_c} \quad (3)$$

(3)を(1)に代入して

$$V = \frac{1}{C} \int_0^t \frac{(R_c + R_s) \cdot I - V}{R_c} dt + R_s \cdot I \quad (4)$$

虚数単位を j で表して, $V = V_z \cdot \exp(j\omega t)$, $I = I_z \cdot \exp(j\omega t)$ とおくと, (4)は

$$V_z = \frac{(R_c + R_s) \cdot I_z - V_z}{j\omega C R_c} + R_s \cdot I_z \quad (5)$$

$$\frac{V_z}{I_z} = \frac{R_c + R_s + \omega^2 C^2 R_s R_c^2}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2} - j \cdot \frac{\omega C R_c^2}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2} \quad (6)$$

ここで, 次の(7), (8)のようにおけば,

$$X = \frac{R_c + R_s + \omega^2 C^2 R_s R_c^2}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2} \quad (7)$$

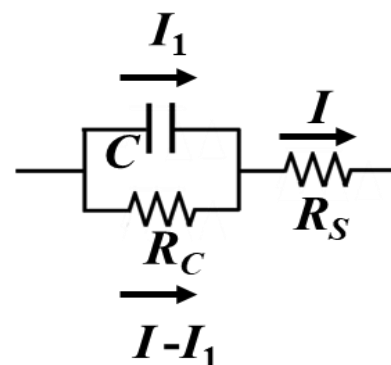


図 1. 電荷移動過程が律速となる場合の固液界面の等価回路モデル

$$Y = \frac{\omega C R_C^2}{1 + \omega^2 C^2 R_C^2} \quad (8)$$

(6)は(9)のように書ける.

$$\frac{V_Z}{I_Z} = X - j \cdot Y \quad (9)$$

(7)と(8)から

$$\left(X - R_S - \frac{R_C}{2} \right)^2 + Y^2 = \left(\frac{R_C}{2} \right)^2 \quad (10)$$

図2のように、横軸を実軸に、縦軸を虚軸ととった複素数平面上では、 $X + j|Y|$ の測定値は半円状にプロットされる． $R_2 = R_C/2$ ， $R_1 = R_S$ である．図2のような図をナイキスト線図(Nyquist plot)または、コール・コールプロット線図(Cole-Cole plot)という．図1の等価回路で、周波数が小さく直流に近い場合、容量Cのある線路は絶縁になるので、電流は R_C と R_S を流れインピーダンスは実数で半円弧の右端に位置し、 $R_C + R_S$ となる．一方、周波数が高くなると、容量Cのインピーダンスは R_C に比べて無視できるようになり、電流は容量Cのある線路を通る．この時、インピーダンスは実数で R_S となり、半円弧の左端に位置する．したがって、 $R_1 = R_S$ となり、周波数の増加する方向は反時計回りの(2)の方向となる．

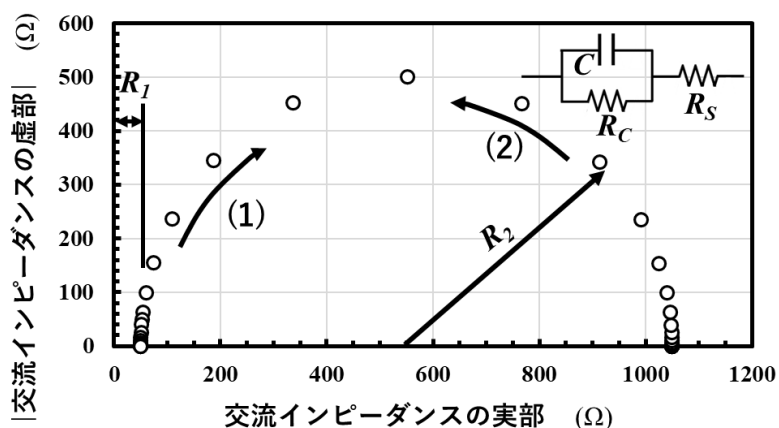


図2. ナイキスト線図の一例.

$$\frac{dY}{d\omega} = \frac{C \cdot R_C^2}{(1 + \omega^2 C^2 R_C^2)^2} \cdot (1 - \omega^2 C^2 R_C^2) \quad (11)$$

したがって、 Y は $\omega = 1/CR_C$ で最大値をとり、 $R_C = 2R_2$ なので、 C の値を求めることが出来る．

(9)を

$$\frac{V_Z}{I_Z} = X + j \cdot Y = \sqrt{X^2 + Y^2} \cdot \left(\frac{X}{\sqrt{X^2 + Y^2}} + j \frac{Y}{\sqrt{X^2 + Y^2}} \right) = \sqrt{X^2 + Y^2} \cdot (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (12)$$

とおいて、 $|Z| = \left| \frac{V_Z}{I_Z} \right| = \sqrt{X^2 + Y^2}$ と、 ϕ を周波数 $f = \omega/(2\pi)$ についてプロットしたものは、ボード線図(Bode plot)と言われる．インピーダンスの絶対値は、低周波側で、 $R_C + R_S$ 、高周波側で R_S となることがわかる．

なお、電流値や容量成分に蓄えられる電荷は、電極面積に依存するから、それぞれ電流密度、電荷密度を用いる場合には、抵抗成分は $\Omega \cdot \text{m}^2$ または、 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、容量成分は F/m^2 または F/cm^2 で表す場合も多い。

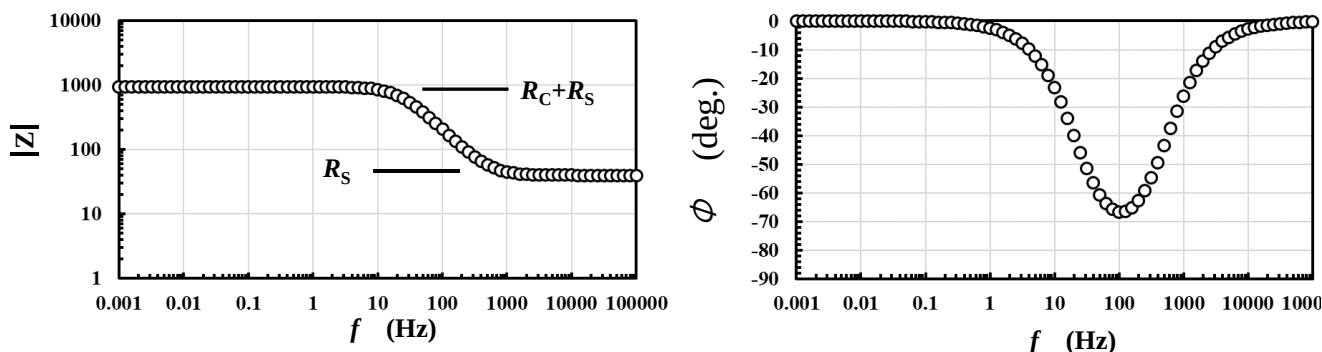


図 3. ボード線図.

問 2 3 2 以下の説明文の複素インピーダンスの絶対値の周波数に対するプロットとして正しいものはどれか. 1～5 の番号で答えなさい.

固液界面での電荷移動過程が律速する場合の電気化学反応においては、固液界面の電荷移動抵抗 R_C のほかに容量成分 C が存在する. 溶液抵抗を R_S とすると、この固液界面の電気的特性は図 1 のような等価回路で記述できる. この固液界面の電荷移動抵抗 R_C を求めるため、数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧 V を印加し、周波数 f を変えながら、電流 I の応答から複素インピーダンスの絶対値 $|Z| = |V/I|$ を求めた.

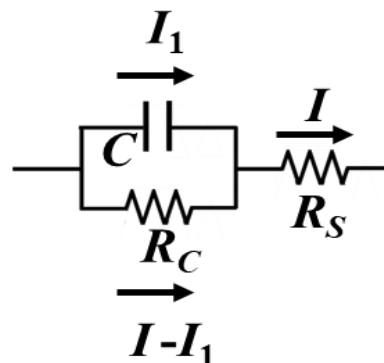
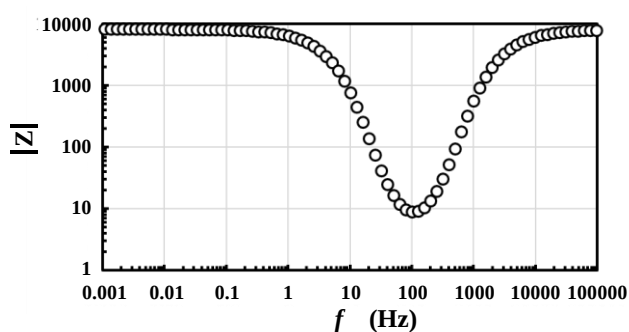
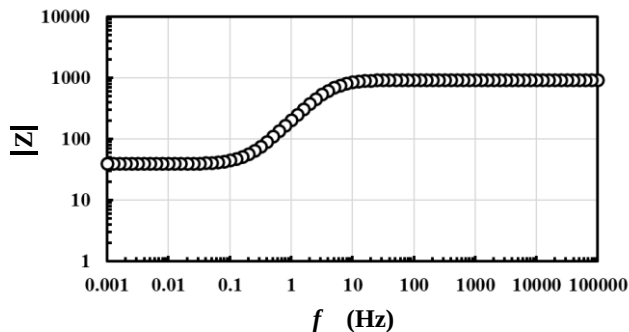


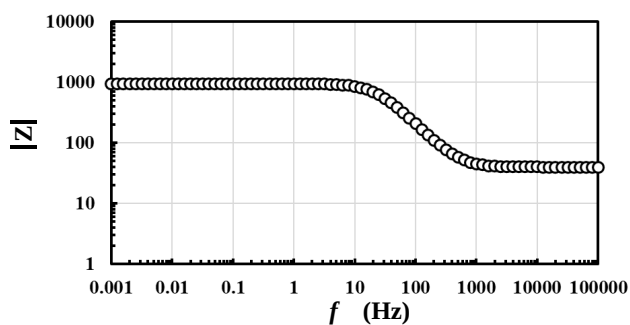
図 1. 電荷移動過程が律速となる場



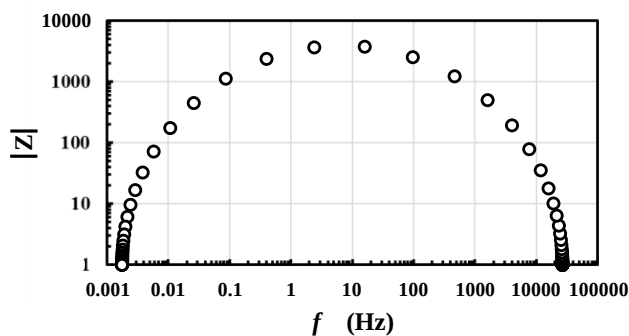
(1)



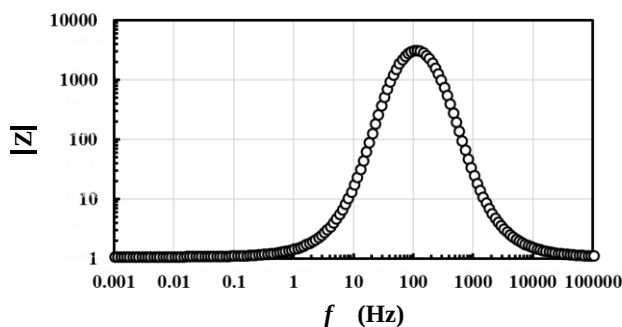
(2)



(3)



(4)



(5)

解説：(分析法各論 2 3 2) 解答 3

分析法各論 2 3 1 の解説を参照.

問 2 3 3 以下の図 2 (1)~(3)の複素インピーダンスプロット (ナイキスト線図) について, もっとも当てはまる説明文(A)~(C)との組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

図 1(a)に示すように無機固体電解質粉末を焼結した試料に, 金電極 (ブロッキング電極) をつけて, 周波数を変えながら数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧を印加し, その電流応答から複素インピーダンスを求めたところ, 図 1 (b)に模式的に示すようなナイキスト線図が得られた.

ついで, 無機固体電解質や電極の種類を変えて同様の測定を行ったところ, 図 2(1)~(3)に模式的に示すプロットが得られた.

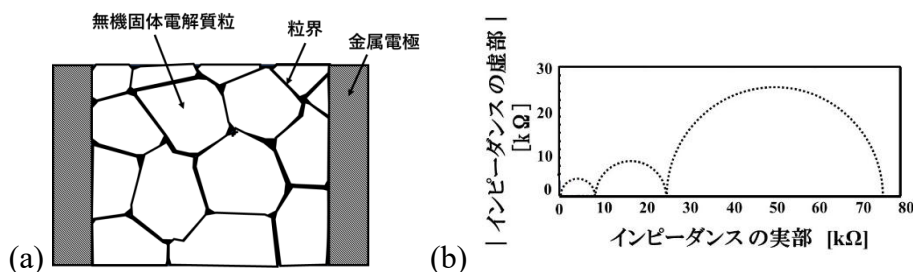


図 1. 交流インピーダンス測定試料模式図.

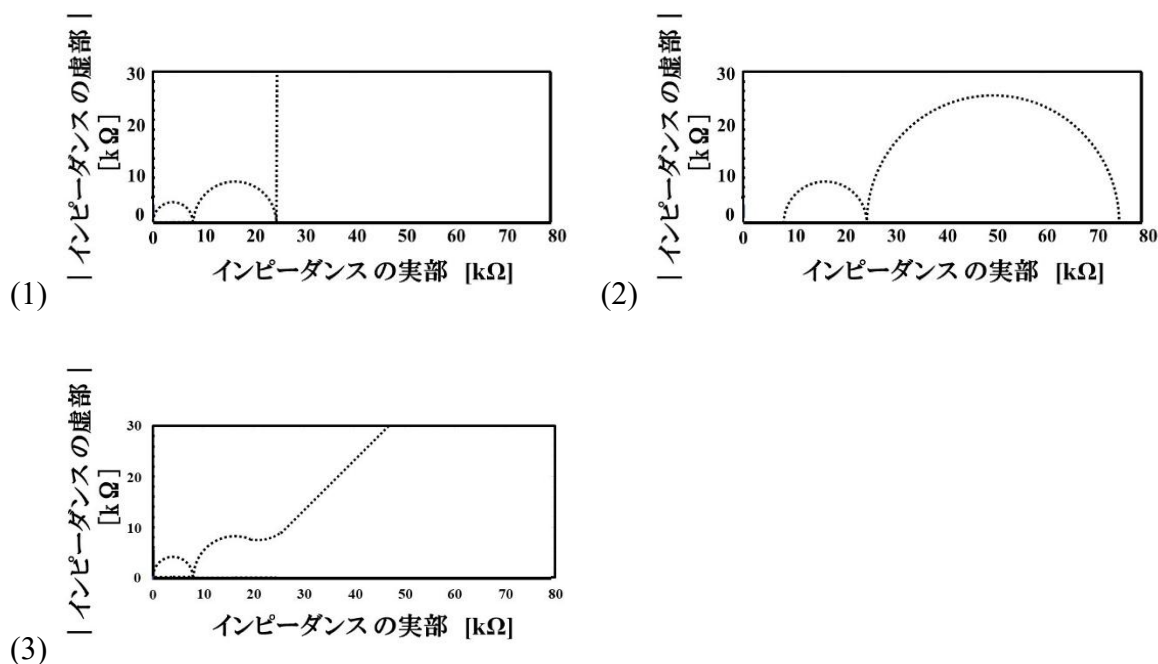


図 2. 異なる無機固体電解質と電極を用いて測定した交流インピーダンスの測定結果.

説明文

- (A) 無機固体電解質内の可動イオンと同種の元素を含む電極（ノンブロッキング電極）を用いた.
 (B) 無機固体電解質のイオン導電性が非常に高い.
 (C) 電極と無機固体電解質の間の電荷移動抵抗が非常に大きい.

	(1)	(2)	(3)
1.	(A)	(B)	(C)
2.	(B)	(C)	(A)
3.	(B)	(A)	(C)
4.	(C)	(A)	(B)
5.	(C)	(B)	(A)

解説：(分析法各論 2 3 3) 解答 5

分析法各論 2 3 7 の解説を参照.

問 2 3 4 以下の説明文の交流インピーダンス法により得られた複素インピーダンスプロットについて適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

図 1 に模式的に示すように高いイオン伝導性と低い電子伝導性で特徴づけられる無機固体電解質粉末を焼結した試料に電極をつけ, 周波数を変えながら数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧を印加し, その電流応答から複素インピーダンスを求める. この系ではイオン伝導の妨げとなる抵抗としては, 無機固体電解質粒内の bulk 抵抗 (R_B), 無機固体電解質粒界 (grain boundary) の抵抗 (R_{GB}), 金属電極と無機固体電解質の間の電荷移動 (charge transfer) 抵抗

(R_{CT}) が考えられる．交流に対する粒内，粒界，金属電極-固体電解質間の応答はそれぞれ緩和時間が異なり，それぞれに対応した容量成分としては，幾何学的容量（バルク容量， C_G : ~ 1 pF），粒界相容量（ C_{GB} : ~ 1 nF），電気二重層容量（ C_{DL} : ~ 1 μ F）が考えられる．測定の結果，図 2 に示すような半径 R_1 , R_2 , R_3 の 3 個の円弧上に並んだ複素インピーダンスプロットが得られた．

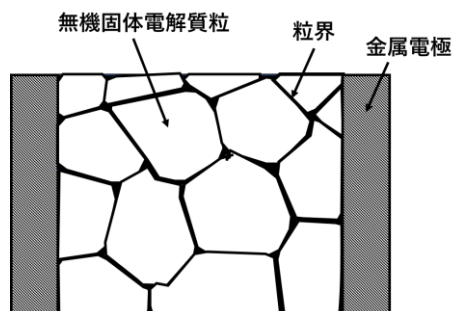


図 1. 交流インピーダンス測定試料模式図.

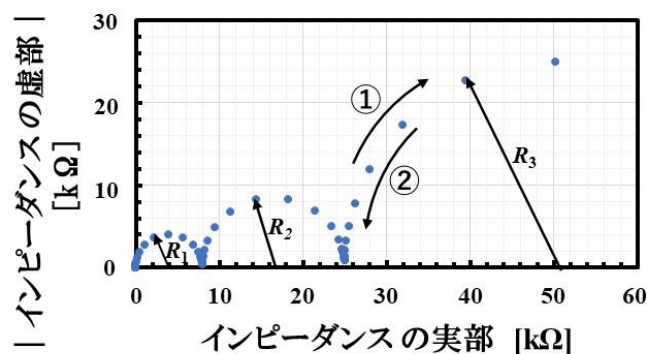


図 2. 複素インピーダンスプロット.

- (a) 周波数を増加していくと測定点は①の矢印の方向に移動する.
- (b) 周波数を増加していくと測定点は②の矢印の方向に移動する.
- (c) R_1 が R_B , R_2 が R_{GB} , R_3 が R_{CT} に対応する.
- (d) R_1 が R_{CT} , R_2 が R_{GB} , R_3 が R_B に対応する.
- (e) $2R_1$ が R_B , $2R_2$ が R_{GB} , $2R_3$ が R_{CT} に対応する.
- (f) $2R_1$ が R_{CT} , $2R_2$ が R_{GB} , $2R_3$ が R_B に対応する.
- (g) このようにプロットをした図をボード線図（Bode plot）とよぶ.
- (h) このようにプロットをした図をナイキスト線図（Nyquist plot）とよぶ.
- (i) 可動イオンは電極内へ取り込まれている.
- (j) 可動イオンは電極内へは取り込まれていない.

1. (a) (d) (g) (j), 2. (a) (f) (h) (i), 3. (a) (f) (h) (j), 4. (b) (c) (h) (i), 5. (b) (e) (h) (j)

解説：（分析法各論 2 3 4） 解答 5

分析法各論 2 3 7 の解説を参照.

問 2 3 5 以下の説明文の交流インピーダンス法により得られた複素インピーダンスプロットについて適切な記述の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

図 1 に模式的に示すように高いイオン伝導性と低い電子伝導性で特徴づけられる無機固体電解質粉末を焼結した試料に電極をつけ，周波数を変えながら数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧を印加し，その電流応答から複素インピーダンスを求める．この系ではイオン伝導の妨げとなる抵抗としては，無機固体電解質粒内の bulk 抵抗（ R_B ），無機固体電解質粒界（grain

boundary) の抵抗 (R_{GB}), 金属電極と無機固体電解質の間の電荷移動 (charge transfer) 抵抗 (R_{CT}) が考えられる. 交流に対する粒内, 粒界, 金属電極-固体電解質間の応答はそれぞれ緩和時間が異なり, それぞれに対応した容量成分としては, 幾何学的容量 (バルク容量, C_G : ~ 1 pF), 粒界相容量 (C_{GB} : ~ 1 nF), 電気二重層容量 (C_{DL} : ~ 1 μ F) が考えられる. 測定の結果, 図 2 に示すような半径 R_1 , R_2 の 2 個の円弧と, ほぼ垂直にスパイク状に立ち上がる直線上に並んだ複素インピーダンスプロットが得られた.

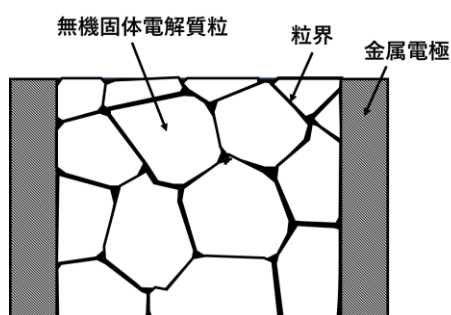


図 1. 交流インピーダンス測定試料模式図.

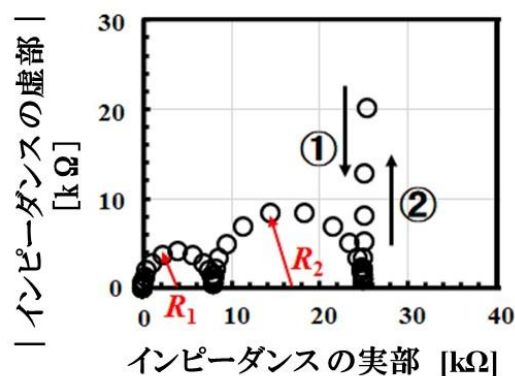


図 2. 複素インピーダンスプロット.

- (a) 周波数を増加していくと測定点は①の矢印の方向に移動する.
- (b) 周波数を増加していくと測定点は②の矢印の方向に移動する.
- (c) R_1 が R_B , R_2 が R_{GB} に対応する.
- (d) R_1 が R_{CT} , R_2 が R_{GB} に対応する.
- (e) $2R_1$ が R_B , $2R_2$ が R_{GB} に対応する.
- (f) $2R_1$ が R_{CT} , $2R_2$ が R_B に対応する.
- (g) このようにプロットをした図をボード線図 (Bode plot) とよぶ.
- (h) このようにプロットをした図をナイキスト線図 (Nyquist plot) とよぶ.
- (i) R_B が非常に大きく, 直流電流はほとんど流れない.
- (j) R_{CT} が非常に大きく, 直流電流はほとんど流れない.

1. (a) (d) (g) (i), 2. (a) (e) (h) (j), 3. (a) (f) (h) (j), 4. (b) (c) (h) (i), 5. (b) (e) (h) (j)

解説: (分析法各論 2 3 5) 解答 2

分析法各論 2 3 7 の解説を参照.

問 2 3 6 以下の説明文の交流インピーダンス法により得られた複素インピーダンスプロットについて適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

図 1 に模式的に示すように高いイオン伝導性と低い電子伝導性で特徴づけられる無機固体電解質粉末を焼結した試料に電極をつけ、周波数を変えながら数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧を印加し、その電流応答から複素インピーダンスを求める. この系ではイオン伝導の妨げとなる抵抗としては、無機固体電解質粒内の bulk 抵抗 (R_B), 無機固体電解質粒界 (grain boundary) の抵抗 (R_{GB}), 金属電極と無機固体電解質の間の電荷移動 (charge transfer) 抵抗 (R_{CT}) が考えられる. 交流に対する粒内、粒界、金属電極-固体電解質間の応答はそれぞれ緩和時間が異なり、それぞれに対応した容量成分としては、幾何学的容量 (バルク容量, C_G : <1 pF), 粒界相容量 (C_{GB} : ~1 nF), 電気二重層容量 (C_{DL} : ~1 μ F) が考えられる. 測定の結果、図 2 に示すように横軸の位置 R_1 から始まる半径 R_2 , R_3 の 2 個の円弧上に並んだ複素インピーダンスプロットが得られた.

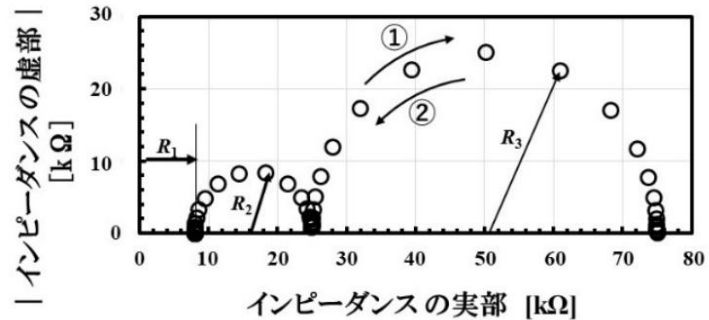
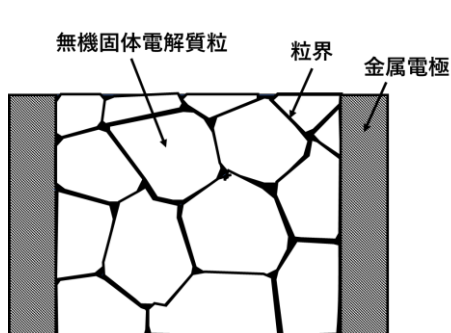


図 1. 交流インピーダンス測定試料模式図.

図 2. 複素インピーダンスプロット.

- (a) 周波数を増加していくと測定点は①の矢印の方向に移動する.
- (b) 周波数を増加していくと測定点は②の矢印の方向に移動する.
- (c) R_1 が R_B , R_2 が R_{GB} , R_3 が R_{CT} に対応する.
- (d) R_1 が R_{CT} , R_2 が R_{GB} , R_3 が R_B に対応する.
- (e) $2R_1$ が R_B , $2R_2$ が R_{GB} , R_3 が R_{CT} に対応する.
- (f) R_1 が R_B , $2R_2$ が R_{GB} , $2R_3$ が R_{CT} に対応する.
- (g) このようにプロットをした図をボード線図 (Bode plot) とよぶ.
- (h) このようにプロットをした図をナイキスト線図 (Nyquist plot) とよぶ.
- (i) 粒内の可動イオンの移動が速く印加電圧の変化に対する遅れが殆んどない.
- (j) 粒内の可動イオンの移動が遅く印加電圧の変化に対する遅れが殆んどない.

1. (a) (d) (g) (j), 2. (a) (e) (h) (j), 3. (a) (f) (h) (j), 4. (b) (c) (g) (i), 5. (b) (f) (h) (i)

解説 : (分析法各論 2 3 6)

解答 5

分析法各論 2 3 7 の解説を参照.

問 2 3 7 以下の説明文の交流インピーダンス法により得られた複素インピーダンスプロットについて適切な記述の組合せはどれか. 下の 1~5 の番号で答えなさい.

図 1 に模式的に示すように高いイオン伝導性と低い電子伝導性で特徴づけられる無機固体電解質粉末を焼結した試料に電極をつけ, 周波数を変えながら数 mV の微小振幅の正弦波交流電圧を印加し, その電流応答から複素インピーダンスを求める. この系ではイオン伝導の妨げとなる抵抗としては, 無機固体電解質粒内の bulk 抵抗 (R_B), 無機固体電解質粒界 (grain boundary) の抵抗 (R_{GB}), 金属電極と無機固体電解質の間の電荷移動 (charge transfer) 抵抗 (R_{CT}) が考えられる. 交流に対する粒内, 粒界, 金属電極-固体電解質間の応答はそれぞれ緩和時間が異なり, それぞれに対応した容量成分としては, 幾何学的容量 (バルク容量, C_G : ~ 1 pF), 粒界相容量 (C_{GB} : ~ 1 nF), 電気二重層容量 (C_{DL} : ~ 1 μ F) が考えられる. 図 2 に示すように横軸の半径 R_1 , R_2 , R_3 の 3 個の円弧, ならびに傾き 1 の直線をつなぐように並んだ複素インピーダンスプロットが得られた.

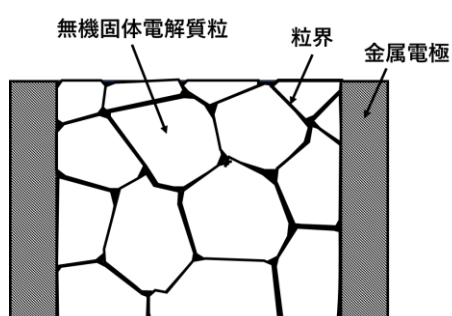


図 1. 交流インピーダンス測定試料模式図.

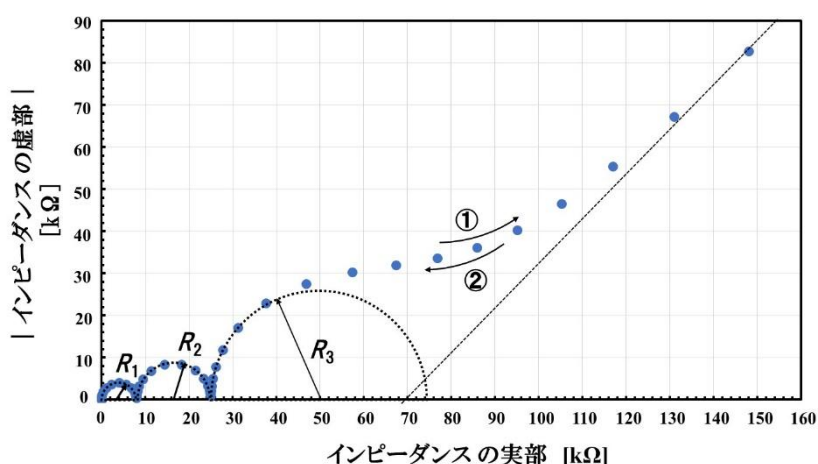


図 2. 複素インピーダンスプロット.

- (a) 周波数を増加していくと測定点は①の矢印の方向に移動する.
- (b) 周波数を増加していくと測定点は②の矢印の方向に移動する.
- (c) R_1 が R_B , R_2 が R_{GB} , R_3 が R_{CT} に対応する.
- (d) R_1 が R_{CT} , R_2 が R_{GB} , R_3 が R_B に対応する.
- (e) $2R_1$ が R_B , $2R_2$ が R_{GB} , $2R_3$ が R_{CT} に対応する.
- (f) $2R_1$ が R_{CT} , $2R_2$ が R_{GB} , $2R_3$ が R_B に対応する.
- (g) このようにプロットをした図をボード線図 (Bode plot) とよぶ.
- (h) このようにプロットをした図をナイキスト線図 (Nyquist plot) とよぶ.
- (i) 電極反応が拡散律速になっている.
- (j) 可動イオンを遮断する電極 (ブロッキング電極) を用いている.

1. (a) (c) (h) (j), 2. (a) (d) (g) (j), 3. (a) (f) (h) (j), 4. (b) (c) (g) (i), 5. (b) (e) (h) (i)

解説：(分析法各論 2 3 7) 解答 5

固体電解質の電気伝導は、高いイオン伝導性と低い電子伝導性で特徴づけられる．図 1 に示すように無機固体電解質粉末を焼結した試料に、金など、可動イオンを遮断する金属電極(ブロッキング電極)をつけて交流インピーダンス測定を行うと、図 2 のような複素インピーダンスプロットが得られる．(なお、電流値や容量成分に蓄えられる電荷は、電極面積に依存するから、それぞれ電流密度、電荷密度を用いる場合には、抵抗成分は $\Omega \cdot m^2$ または、 $\Omega \cdot cm^2$ 、容量成分は F/m^2 または F/cm^2 で表す場

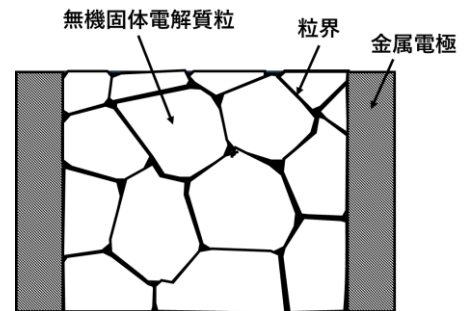


図 1. 交流インピーダンス測定試料模式図.

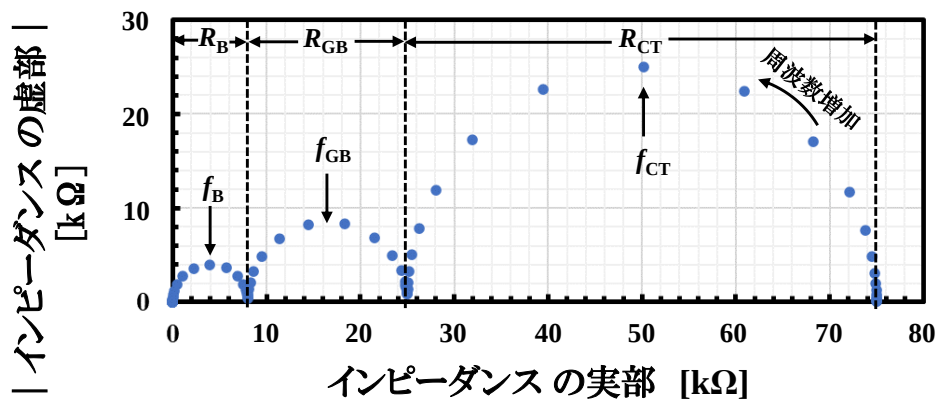


図 2. 複素インピーダンスプロット (ナイキストプロット).

合も多い．) これを等価回路で表すと図 3 のようになる．イオン伝導の妨げとなる抵抗は、無機固体電解質粒内の bulk 抵抗(R_B)、無機固体電解質粒界(grain boundary)の抵抗(R_{GB})、金属電極

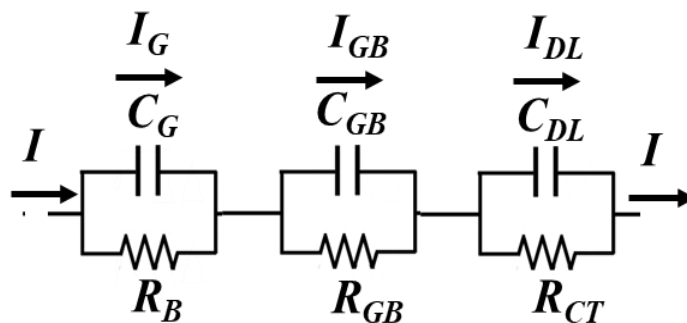


図 3. 無機固体電解質粉末焼結体にブロッキング電極を付けた場合の交流等価回路.

と無機固体電解質の間の電荷移動(charge transfer)抵抗(R_{CT})に分けられる．交流に対する粒内，粒界，金属電極-固体電解質間の応答はそれぞれ緩和時間が異なり，それぞれに対応した容量成分としては，幾何学的容量(バルク容量， C_G : ~ 1 pF)，粒界相容量(C_{GB} : ~ 1 nF)，電気二重層容量(C_{DL} : ~ 1 μ F)がある．容量が小さい程ほど応答速度（緩和時間= $C \times R$ ）が早くなるため，交流インピーダンスでは，周波数の低い側から金属電極と無機固体電解質の界面の電気二重層部分，無機固体電解質粒界，無機固体電解質粒内の挙動が現れる．

図 3 で，容量成分 C_G と抵抗成分 R_B の両端の電圧は等しいから，

$$\frac{1}{C_G} \cdot \int I_G dt = R_B \cdot (I - I_G) \quad (1)$$

同様に

$$\frac{1}{C_{GB}} \cdot \int I_{GB} dt = R_{GB} \cdot (I - I_{GB}) \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_{DL}} \cdot \int I_{DL} dt = R_{CT} \cdot (I - I_{DL}) \quad (3)$$

一方，各抵抗成分の両端の電圧の和が印加電圧 V に等しいので，

$$V = R_B \cdot (I - I_G) + R_{GB} \cdot (I - I_{GB}) + R_{CT} \cdot (I - I_{DL}) \quad (4)$$

ここで，虚数単位を j ，印加電圧の角周波数を ω と表せば，どの電流経路においても，印加電圧の周波数成分 $e^{j\omega t}$ を含むはずであるから，

$$I = I_0 \cdot e^{j\omega t}, \quad I_G = I_{G0} \cdot e^{j\omega t}, \quad I_{GB} = I_{GB0} \cdot e^{j\omega t}, \quad I_{DL} = I_{DL0} \cdot e^{j\omega t}, \quad V = V_0 \cdot e^{j\omega t}$$

と表すことが出来る．これらを代入すると，(1)-(4)は，それぞれ次の(5)-(8)のようになる．

$$\frac{I_{G0}}{j\omega C_G} = R_B \cdot (I_0 - I_{G0}) \quad (5)$$

$$\frac{I_{GB0}}{j\omega C_{GB}} = R_{GB} \cdot (I_0 - I_{GB0}) \quad (6)$$

$$\frac{I_{DL0}}{j\omega C_{DL}} = R_{CT} \cdot (I_0 - I_{DL0}) \quad (7)$$

$$V_0 = R_B \cdot (I_0 - I_{G0}) + R_{GB} \cdot (I_0 - I_{GB0}) + R_{CT} \cdot (I_0 - I_{DL0}) \quad (8)$$

(5)-(7)をそれぞれ次の様に変形して

$$I_{G0} = \frac{R_B \cdot I_0}{\left(\frac{1}{j\omega C_G} + R_B \right)}, \quad I_{GB0} = \frac{R_{GB} \cdot I_0}{\left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} + R_{GB} \right)}, \quad I_{DL0} = \frac{R_{CT} \cdot I_0}{\left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} + R_{CT} \right)}$$

(8)に代入すると，インピーダンス V_0/I_0 は次の式(9)の様求められる．

$$\begin{aligned}
V_0 / I_0 &= R_B \cdot \left\{ 1 - \frac{R_B}{\left(\frac{1}{j\omega C_G} + R_B \right)} \right\} + R_{GB} \cdot \left\{ 1 - \frac{R_{GB}}{\left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} + R_{GB} \right)} \right\} + R_{CT} \cdot \left\{ 1 - \frac{R_{CT}}{\left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} + R_{CT} \right)} \right\} \\
&= R_B \cdot \left\{ 1 - \frac{R_B \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_G} - R_B \right)}{\left(\frac{1}{j\omega C_G} + R_B \right) \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_G} - R_B \right)} \right\} + R_{GB} \cdot \left\{ 1 - \frac{R_{GB} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} - R_{GB} \right)}{\left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} + R_{GB} \right) \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} - R_{GB} \right)} \right\} \\
&\quad + R_{CT} \cdot \left\{ 1 - \frac{R_{CT} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} - R_{CT} \right)}{\left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} + R_{CT} \right) \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} - R_{CT} \right)} \right\} \\
&= R_B \cdot \left\{ 1 - \frac{R_B \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_G} - R_B \right)}{-\left(\frac{1}{\omega C_G} \right)^2 - R_B^2} \right\} + R_{GB} \cdot \left\{ 1 - \frac{R_{GB} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} - R_{GB} \right)}{-\left(\frac{1}{\omega C_{GB}} \right)^2 - R_{GB}^2} \right\} + R_{CT} \cdot \left\{ 1 - \frac{R_{CT} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} - R_{CT} \right)}{-\left(\frac{1}{\omega C_{DL}} \right)^2 - R_{CT}^2} \right\} \\
&= R_B \cdot \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\omega C_G} \right)^2 + R_B \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_G} \right)}{\left(\frac{1}{\omega C_G} \right)^2 + R_B^2} \right\} + R_{GB} \cdot \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\omega C_{GB}} \right)^2 + R_{GB} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{GB}} \right)}{\left(\frac{1}{\omega C_{GB}} \right)^2 + R_{GB}^2} \right\} \\
&\quad + R_{CT} \cdot \left\{ \frac{\left(\frac{1}{\omega C_{DL}} \right)^2 + R_{CT} \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_{DL}} \right)}{\left(\frac{1}{\omega C_{DL}} \right)^2 + R_{CT}^2} \right\} \\
&= R_B \cdot \left\{ \frac{1 - j\omega R_B \cdot C_G}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} \right\} + R_{GB} \cdot \left\{ \frac{1 - j\omega R_{GB} \cdot C_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} \right\} + R_{CT} \cdot \left\{ \frac{1 - j\omega R_{CT} \cdot C_{DL}}{1 + (\omega R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \right\} \\
&= \left\{ \frac{R_B}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} + \frac{R_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} + \frac{R_{CT}}{1 + (\omega R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \right\} \\
&\quad - j \left\{ \frac{\omega R_B^2 \cdot C_G}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} + \frac{\omega R_{GB}^2 \cdot C_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} + \frac{\omega R_{CT}^2 \cdot C_{DL}}{1 + (\omega R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \right\}
\end{aligned}$$

(9)

すなわち、インピーダンスの実部を X 、虚部を Y で表せば、

$$X = \left\{ \frac{R_B}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} + \frac{R_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} + \frac{R_{CT}}{1 + (\omega R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \right\} \quad (10)$$

$$Y = - \left\{ \frac{\omega R_B^2 \cdot C_G}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} + \frac{\omega R_{GB}^2 \cdot C_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} + \frac{\omega R_{CT}^2 \cdot C_{DL}}{1 + (\omega R_{CT} \cdot C_{DL})^2} \right\} \quad (11)$$

低周波の極限 ($\omega = 0$ すなわち直流) では, 容量成分 C_G , C_{GB} , C_{DL} は絶縁状態にあるから, 電流はすべて抵抗成分側を通り, インピーダンスの虚部: $Y = 0$ ((11)式), インピーダンスの実部 $X = R_B + R_{GB} + R_{CT}$ ((10)式), すなわち, 図2では横軸上の点に位置する. それぞれの半円の直径から, R_B , R_{GB} , R_{CT} が求められる.

(11)の各項は, $\omega \rightarrow 0$ あるいは $\omega \rightarrow \infty$ でゼロになる. また, 各項を ω で微分して, 負号をとると, それぞれ

$$-\frac{R_B^2 \cdot C_G (1 + \omega R_B \cdot C_G) \cdot (1 - \omega R_B \cdot C_G)}{\left\{ 1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2 \right\}^2}$$

$$-\frac{R_{GB}^2 \cdot C_{GB} (1 + \omega R_{GB} \cdot C_{GB}) (1 - \omega R_{GB} \cdot C_{GB})}{\left\{ 1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2 \right\}^2}$$

$$-\frac{R_{CT}^2 \cdot C_{DL} (1 + \omega R_{CT} \cdot C_{DL}) (1 - \omega R_{CT} \cdot C_{DL})}{\left\{ 1 + (\omega R_{CT} \cdot C_{DL})^2 \right\}^2}$$

となり, それぞれ, $\omega = 1/(R_B \cdot C_G)$, $\omega = 1/(R_{GB} \cdot C_{GB})$, $\omega = 1/(R_{CT} \cdot C_{DL})$ で最大値をとる. これは, 図2の各円弧の最大値と同じであるから, $f_B = 2\pi/(R_B \cdot C_G)$, $f_{GB} = 2\pi/(R_{GB} \cdot C_{GB})$, $f_{CT} = 2\pi/(R_{CT} \cdot C_{DL})$ となり, f_B と R_B から C_G が, f_{GB} と R_{GB} から C_{GB} が, f_{CT} と R_{CT} から C_{DL} が求められる.

金属電極と無機固体電解質の間の電荷移動抵抗(R_{CT})が大きくなっていくと, 図4に示すように, 一番右側の半円の半径が大きくなっていくため, インピーダンスの実部の増加に比べ虚部の絶対値は急速に増加して測定範囲を超えるため, 半円としては捉えられなくなる. $R_{CT} \rightarrow \infty$ の極限では, 図3の等価回路の R_{CT} 側を流れる電流はゼロとなり断線状態と見做すことができ, 容量成分 C_{DL} のみの回路となる. 式(10), (11)で, $R_{CT} \rightarrow \infty$ の極限をとると, X については, R_{CT} を含む第三項がゼロになって(12)のようにな

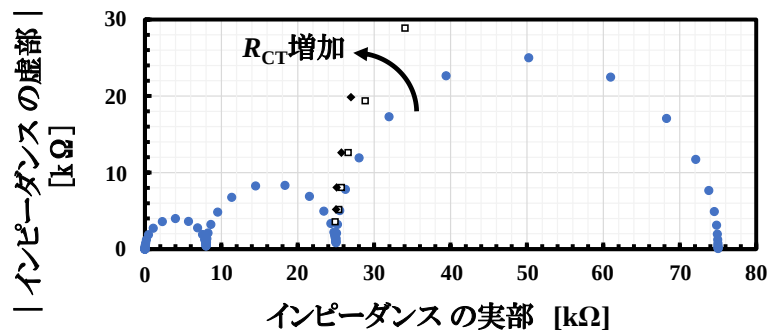


図4. R_{CT} の増加に伴う複素インピーダンスプロットの変化.

る.

$$X = \left\{ \frac{R_B}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} + \frac{R_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} \right\} \quad (12)$$

一方, Y については, (13)のように角周波数 ω が減少するにつれて増加する項が残る.

$$Y = - \left\{ \frac{\omega R_B^2 \cdot C_G}{1 + (\omega R_B \cdot C_G)^2} + \frac{\omega R_{GB}^2 \cdot C_{GB}}{1 + (\omega R_{GB} \cdot C_{GB})^2} + \frac{1}{\omega \cdot C_{DL}} \right\} \quad (13)$$

このため, 図5に示すように, 複素インピーダンスプロットにスパイクが見られるようになる. 一方, イオン導電性の非常に高い無機固体電解質内で, 可動イオンの移動が速く印加電圧の変化に対する遅れが殆んどない場合は, 図3の等価回路で $C_G = 0$ と見做せる. この場合は, R_G のみが反映された図6のような複素インピーダンスプロットとなる.

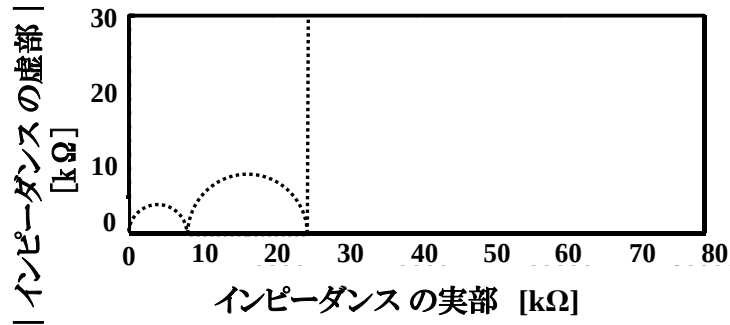


図5. R_{CT} が大きい場合の複素インピーダンスプロット.

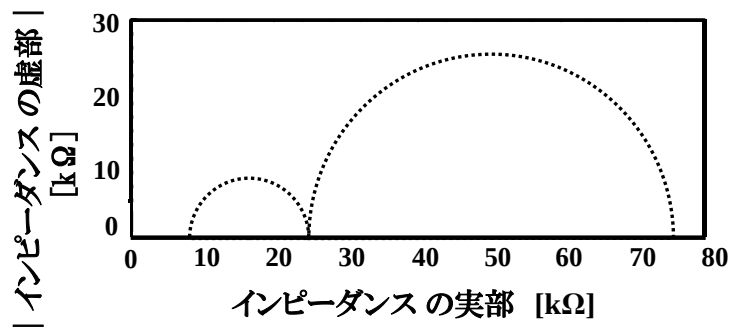


図6. イオン導電性が高く C_G が無視できる場合の複素インピーダンスプロット.

図1では, 可動イオンを遮断する金属電極 (ブロッキング電極) の場合を示したが, 例えば Li^+ のような固体電解質中で可動するイオンと同種の金属電極 (ノンブロッキング電極) の場合は, 可動イオンは, 電極界面で電子を得て還元析出する(電気化学反応: $O_x + ne^- \rightleftharpoons R_{ed}$). 電極界面での電気化学反応が比較的速い場合, 可動イオンの移動は物質拡散に従うため, 電極界面

反応全体は拡散律速となる．平衡状態では電極界面での可動イオンの還元析出と可動イオンの拡散で決まる可動イオンの濃度勾配が発生する．単位時間に単位面積を通過する可動イオンの数：可動イオンの移動流は，発生する濃度勾配と拡散係数の積で表される(Fick の法則)．これにファラデー定数 F と電気化学反応に関与する価数 n をかけてえられるのが電流密度の上限：限界電流密度となる．可動イオンの濃度勾配に伴い発生する電位勾配により，電極には $-\ln(1-\text{電流密度}/\text{限界電流密度})$ に比例する濃度過電圧が生ずる．直流の場合がもっとも電極界面における可動イオンの還元反応が進行し，拡散律速によって形成される電極界面の濃度勾配，したがって電位勾配が大きくなる．一方，周波数が高くなるほど，濃度勾配が生じにくく，したがって電位勾配も小さくなる．これにより生ずるインピーダンスは，Warburg インピーダンス Z_w といい，その等価回路を図 7 に示す．ここで抵抗記号は，可動イオンの濃度勾配に伴い発生する電位勾配に対応する分散抵抗を表したもので，これに付随する容量が容量記号で表されている．図 7 で，直流の場合，容量を介する回路は切断されているので全ての抵抗の直列回路になり，電圧降下は最大になる．一方，周波数が高くなるにつれて順次，容量を介する回路に電流が流れ，抵抗を介する回路での電圧降下が小さくなる．図 7 の等価回路であらわされる Warburg イ

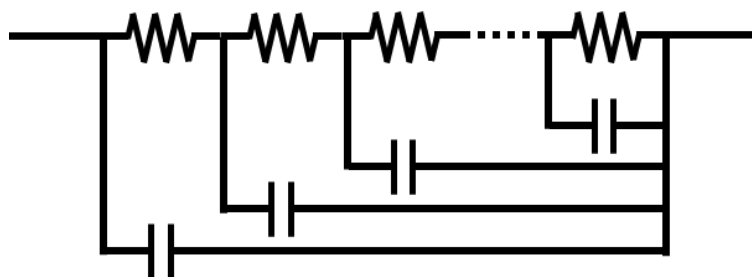


図 7. Warburg インピーダンス Z_w の等価回路．

ンピーダンス Z_w は，式(14)のようにあらわされることが知られている．ここで， A_w は可動イオンの拡散を反映する Warburg 定数で，式(15)で表される．

$$Z_w = \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} - j \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \quad (14)$$

$$A_w = \frac{RT}{S \cdot n^2 \cdot F^2 \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{D_O} \cdot c_O} + \frac{1}{\sqrt{D_R} \cdot c_R} \right) \quad (15)$$

ここで R は気体定数, T は温度, S は電極面積, D_O , D_R , c_O , c_R はそれぞれ Ox と Red の拡散係数(cm^2/s)と濃度(mol/cm^2)である.

図 1 のブロッキング電極のかわりにノンブロッキング電極を用いた場合の図 3 に対応する等価回路は, 図 7 の Warburg インピーダンス Z_w を用いて図 8 のように表される. 式(10), (11)で, (14)を用い電極反応の部分のみ書き出すと式(16)のようになる.

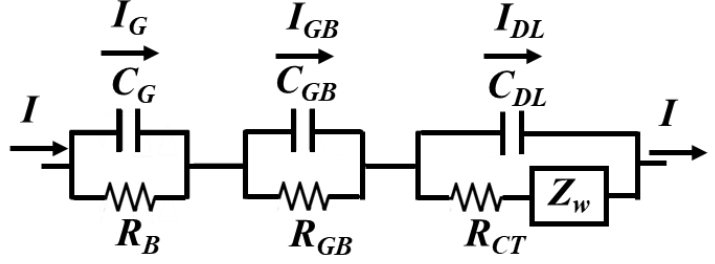


図 8. 無機固体電解質粉末焼結体にノンブロッキング電極を付けた場合の交流等価回路.

$$Z_w = X + jY = \frac{R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}(1-j)}{1 + \left\{ \omega \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}(1-j) \right) \cdot C_{DL} \right\}^2} + j \frac{-\omega \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}(1-j) \right)^2 \cdot C_{DL}}{1 + \left\{ \omega \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}}(1-j) \right) \cdot C_{DL} \right\}^2} \quad (16)$$

これを整理すると,

$$\begin{aligned} Z_w &= \frac{\left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} - j \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) + j2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right\}}{\left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 - \left\{ 2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right\}^2} \\ &+ \frac{-j\omega \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} - j \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right)^2 \cdot C_{DL} \cdot \left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) + j2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right\}}{\left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 - \left\{ 2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right\}^2} \\ &= \frac{\left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) + 2\omega \cdot C_{DL} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \cdot (\omega \cdot C_{DL} - 1) \right\}}{\left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 - \left\{ 2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right\}^2} \\ &+ j \frac{-\frac{A_w}{\sqrt{\omega}} + 2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \cdot \left(1 + 2 \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \cdot \omega \cdot C_{DL} \right) - \omega \cdot C_{DL} \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \left(1 + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \cdot \omega \cdot C_{DL} \right) - \omega^3 \cdot C_{DL}^3 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right)^2}{\left\{ 1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT}^2 + 2R_{CT} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 - \left\{ 2\omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot \left(R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right\}^2} \end{aligned} \quad (17)$$

(17)で $A_w = 0$ とおけば, (9)の R_{CT} に関する項を抽出したものになる.

$$Z_w = \frac{R_{CT}}{1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot R_{CT}^2} + j \frac{-\omega \cdot C_{DL} \cdot R_{CT}^2}{1 + \omega^2 \cdot C_{DL}^2 \cdot R_{CT}^2} \quad (18)$$

また, ω が小さく, $x > 0$ の場合の ω^x の付いている項が小さくなり無視できる場合は

$$\begin{aligned}
Z_w &= R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \left(-2\omega \cdot C_{DL} \cdot \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \right) - j \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \\
&= R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} - 2 \cdot C_{DL} \cdot A_w^2 - j \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \equiv X + jY
\end{aligned} \tag{19}$$

実部と虚部を書き出すと

$$X = R_{CT} + \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} - 2 \cdot C_{DL} \cdot A_w^2 \tag{20}$$

$$Y = -j \frac{A_w}{\sqrt{\omega}} \tag{21}$$

(20)と(21)より,

$$-Y = X - (R_{CT} - 2 \cdot C_{DL} \cdot A_w^2) \tag{22}$$

したがって、複素インピーダンス平面では、傾き 1 の直線となる．式(17)の計算例の複素インピーダンスプロットを図 9 に示す．傾き 1 の直線の横軸との交点は、式(22)では、

$140R_{CT} - 2C_{DL} \cdot A_w^2$ であるが、式(16)は電極反応の部分のみ書き出したものなので、無機固体電解質粒内、無機固体電解質粒界のインピーダンスも含めると、傾き 1 の直線の横軸との交点は、 $R_B + R_{GB} + R_{CT} - 2C_{DL} \cdot A_w^2$ となる．

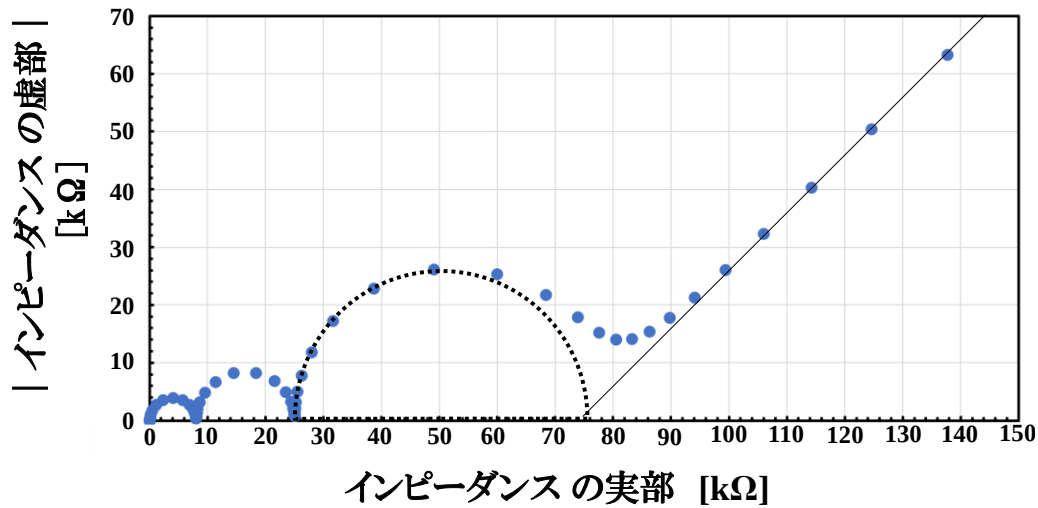


図 9. 無機固体電解質粉末焼結体にノンブロッキング電極を付けた場合の複素インピーダンスプロットの例.

問 2 3 8 走査透過電子顕微鏡(STEM)の結像法について、適切な記述だけをすべて含む組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) HAADF 法は高角散乱された電子を環状検出器で検出して結像する。
- (b) HAADF 法は低角散乱された電子を明視野検出器で検出して結像する。
- (c) ABF 法は高角散乱された電子を明視野検出器で検出して結像する。
- (d) ABF 法は低角に透過散乱された電子を環状検出器で検出して結像する。
- (e) STEM は検出器を複数導入することにより、異なる像の同時取得が可能である。

1. (a) (c) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (e), 4. (a) (d), 5. (a) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 3 8) 解答 5

準備中

問 2 3 9 走査透過電子顕微鏡 (STEM) の結像法の特徴について、適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) HAADF 像はコントラストが構成原子の原子番号に依存しない。
- (b) HAADF 像はフォーカスや試料厚さの変化によって敏感に像コントラストが反転する。
- (c) ABF 法は最適な観察条件において原子位置がバックグラウンドに対して暗いコントラストで結像される。
- (d) ABF 法は、Li や H などの超軽元素原子観察も可能である。
- (e) どの STEM 像のコントラストもフォーカス依存性が小さい。

1. (a) (c) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (e), 4. (c) (d), 5. (a) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 3 9) 解答 4

準備中

問 2 4 0 透過電子顕微鏡 (TEM) の収差補正について、適切な記述の組合せはどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。

- (a) 主に画像処理によって行われている。
- (b) 主にハードウェアによって行われている。
- (c) ロンチグラムが用いられる。
- (d) 主に対物レンズの負の球面収差を補正する。
- (e) 収差補正によって、0.05 nm 以下の空間分解能が実現している。

1. (a) (c) (d), 2. (b) (c) (d), 3. (b) (e), 4. (c) (d), 5. (a) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 4 0)

解答 3

準備中

問 2 4 1 放射光は赤外から硬 X 線まで幅広い波長領域の電磁波を利用することができる優れた光源であり，多くの表面解析手法に用いられている．放射光を主として用いる手法だけをすべて含む組合せはどれか．1～5 の番号で答えなさい．

1. 電子エネルギー損失分光，共鳴光電子分光，赤外反射吸収分光，X 線吸収微細構造
2. 表面増強ラマン分光，共鳴非弾性 X 線散乱，和周波発生法，紫外光電子分光
3. X 線磁気円二色性，共鳴光電子分光，X 線吸収微細構造，共鳴非弾性 X 線散乱
4. 角度分解光電子分光，逆光電子分光，斜入射 X 線回折，X 線反射率
5. 光電子顕微鏡，X 線定在波法，低速電子回折，X 線光電子回折

解説：(分析法各論 2 4 1)

解答 3

準備中

問 2 4 2 X 線吸収微細構造解析 (XAFS) の測定に関する次の文章の(a)～(e)に入れる適切な語句の組合せはどれか．下の 1～5 の番号で答えなさい．

XAFS の測定を固体表面に適用する場合の測定法として (a) 法と (b) 法があるが，前者はさらに (c) 法と (d) 法と (e) 法に分類される．(b) 法は主に硫黄より原子番号が大きな元素の測定に用いられる．(c) 法は (a) 法の中で最も表面鈍感であるが簡便に測定ができるのでよく用いられる．(d) 法と (e) 法は検出する対象が似ているが，(e) 法は電子エネルギー分析器で測定するので正確なスペクトルが測定できる反面，時間を要する．

1. (a) 電子収量，(b) 透過，(c) 部分電子収量，(d) オージェ電子収量，(e) 全電子収量
2. (a) 電子収量，(b) 蛍光収量，(c) 全電子収量，(d) 部分電子収量，(e) オージェ電子収量
3. (a) 蛍光収量，(b) 透過，(c) オージェ電子収量，(d) 全電子収量，(e) 部分電子収量
4. (a) 電子収量，(b) 蛍光収量，(c) 部分電子収量，(d) 全電子収量，(e) オージェ電子収量
5. (a) 蛍光収量，(b) 透過，(c) オージェ電子収量，(d) 部分電子収量，(e) 全電子収量

解説：(分析法各論 2 4 2)

解答 2

準備中

問 2 4 3 ある吸着分子の遷移モーメントの方向を測定しようと X 線の入射角を変えて吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) を測定したところ、表面垂直からの電場ベクトルの角度 θ が 90° のときと 30° のときのこの遷移モーメントによる遷移強度の強度比 $I(90^\circ)/I(30^\circ)$ は 0.50 だった。このとき、遷移モーメントの表面垂直からの角度 α の $\cos^2\alpha$ の値はどれか。下の 1~5 の番号で答えなさい。ただし偏光度は 100% とし、遷移強度は次のように角度に依存するものとする。

$$I \propto \left[1 + \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \cdot (3\cos^2\alpha - 1) \right]$$

1. 0.671, 2. 0.538, 3. 0.128, 4. 0.059, 5. 0.011

解説：(分析法各論 2 4 3)

解答 2

準備中

問 2 4 4 基板上に積層した薄膜の厚み d を XPS で見積もる際には下記の式がよく使われる。

$$d = \lambda_f \sin \theta \times \ln \left(\frac{\sigma_s n_s \lambda_s I_f}{\sigma_f n_f \lambda_f I_s} + 1 \right)$$

この式の中のパラメータは、 λ ：非弾性平均自由行程、 θ ：光電子放出角、 σ ：光イオン化断面積、 n ：密度、 I ：XPS 強度とし、添え字の s は基板、 f は膜を意味する。放射光によって X 線のエネルギーを高くしたときに値が減少するものの組合せはどれか。1~5 の番号で答えなさい。

1. λ_s と σ_s , 2. λ_f と σ_f , 3. λ_s と σ_f , 4. σ_f と I_f/I_s , 5. σ_s と I_s/I_f ,

解説：(分析法各論 2 4 4)

解答 4

準備中

問 2 4 5 放射光 X 線の波長を掃引することによって可能になる表面構造解析手法が幾つかある。放射光表面構造解析手法とそれから分かる構造情報の組合せとして正しくないものはどれか。1~5 の番号で答えなさい。

1. 斜入射 X 線回折 (GIXRD) $\Rightarrow$ 表面単位格子内の原子の 3 次元構造
2. 吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) $\Rightarrow$ 吸着分子の配向性
3. X 線光電子回折 (XPD) $\Rightarrow$ X 線吸収原子の周りの局所構造
4. 偏光全反射蛍光 X 線吸収微細構造 (PTRF XAFS) $\Rightarrow$ 吸着種の 3 次元構造
5. X 線定在波法 (XSW) $\Rightarrow$ 表面垂直方向の電子密度分布

解説：(分析法各論 2 4 5)

解答 5

準備中

問 2 4 6 スタティック二次イオン質量分析法 (static-SIMS) について、適切な記述の組合せはどれか。下の1～5の番号で答えなさい。

- (a) static-SIMS はダイナミック二次イオン質量分析法(dynamic-SIMS)よりも試料の損傷が少なく、分子イオンや大きなフラグメントを検出可能である。これは static-SIMS のほうが一次イオンの照射量が少ないからである。
- (b) 一次イオンとして、static-SIMS では液体金属イオン源が広く利用されている。そのため、一次イオンビームを細束化できるため、サブ μm の空間分解能でのイメージングが可能である。
- (c) 一次イオンのパルス幅を短くすることにより、空間分解能を向上させることができる。
- (d) 一次イオンには正イオンを用いることが多いが、絶縁物の試料表面は負に帯電する。
- (e) クラスターイオンは1原子当たりのエネルギーが単原子イオンに比べて小さいことから、試料の損傷を低減することができる。また、スパッタレートは単原子イオンに比べて速い。

1. (a) (b) (e), 2. (a) (c) (d), 3. (a) (d) (e), 4. (b) (c) (d), 5. (b) (c) (e)

解説：(分析法各論 2 4 6)

解答 1

準備中

問 2 4 7 スタティック二次イオン質量分析法 (static-SIMS) について、適切な記述の組合せはどれか。下の1～5の番号で答えなさい。

- (a) 一次イオンをパルスで照射する点が dynamic-SIMS と異なる。
- (b) 固体表面の原子密度 $10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ に対して、スタティックリミットの目安は一般に $10^{12} \text{ ions/cm}^2$ であるが、一次イオンに単原子イオンを用いることで上限を引き上げた測定が可能である。
- (c) 透過率の高い飛行時間型質量分析計が一般に用いられる。
- (d) パルスの後方のイオンほど加速させて (バンチング機能) , パルス幅を圧縮させることにより、空間分解能が向上する。
- (e) 飛行時間型質量分析計の場合、全ての一次イオンパルスに対して全質量数のピークを検出できるため、事前に着目していた成分のほかにも測定後に解析することが可能である。

1. (a) (b) (c), 2. (a) (b) (d), 3. (a) (c) (e), 4. (b) (c) (e), 5. (c) (d) (e)

解説：(分析法各論 2 4 7)

解答 3

準備中