

用語解説(2)

『イオンが関与した 表面分析法』

AP-FIM (Atom Probe-Field Ion Microscope; 原子プローブ電界イオン顕微鏡)

針状の試料の先端に強い正電界(〜4.5 V/A)を加えるとき、そこに入射する不活性ガス(He, Ne等)は電界電離する。電界イオン顕微鏡(FIM)は試料先端で電界電離した陽イオンを蛍光面に投射し、試料先端の原子配列を直接観察できる。FIMの蛍光面の背後に飛行時間型質量分析器を結合した装置がAP-FIMである。針状試料に加える正電界が各元素の種類によって決まる一定の値を超えると、表面原子が陽イオンとなって蒸発する(電界蒸発と呼ぶ)。金属の電界蒸発は結晶のステップの位置から1原子層ずつ順次起る。

試料にナノ秒程度のパルス電圧を加えて試料表面で指定された領域から電界蒸発したイオンの飛行時間を測定することによって、極微小領域で1原子層毎に深さ方向の組成分析ができる。このため表面分析器で最高深さ分解能をもち実格子空間で結晶構造を観察をしながら組成分析ができる。金属表面の偏析、析出、結晶粒界等相・界面の構造解析や組成分析に利用される。金属/半導体界面の深さ方向分析も可能である。2次元検出板とパルス同期法を用い、表面元素の2次元分布の観察も可能である。パルス電圧の代わりに直流電圧とパルスレーザ照射を用いる手法も開発されている。(中村)

ESD (Electron Stimulated Desorption; 電子衝撃脱離)*,**

500 eV以下の低速電子を固体表面に照射すると、吸着種の状態に変化が生じたり、中性の原子・分子およびイオンなどが脱離する。ESDは脱離したイオンおよび粒子の種類、脱離断面積、放出角度分布(ESDIAD; ESD Ion Angular Distribution)および運動エネルギー分布(ESDIED; ESD Ion Energy Distribution)などを入射電子のエネルギー、あるいは試料温度などを変えて測定し、表面と分子との相互作用に関する情報をうるものである。脱離イオンのIEDや電子エネルギーのしきい値からはESDの機構、脱離断面積からは吸着結合の強さが、また、IADからは吸着位置や構造などを視覚的に知ることができる。ESDは吸着結合の弱い分子種の検出に感度が高いこと、同位体効果が顕著であることなどの特徴をもつが、吸着種によっては脱離断面積が小さく、機構も充分には解明されていない。従来、遷移金属およびAl, Siなどに吸着したO₂, CO, NO, H₂分子などに主に適用されている。例えば、W上のCO吸着の中では弱いα-吸着種については昇温脱離法よりも吸着状態を区別するのにすぐれている。また、Pt上でのCOの場合にはCO⁺とO⁺の両方が検出され、CO⁺は線型、O⁺は架橋型などの多点に吸着したCOにそれぞれ帰属している

(断面積は、それぞれ、 8×10^{-18} および 4.3×10^{-18} cm²)。

* D. Hichtman, R. B. McQuistan, Progress in Nuclear Energy, IX 4, 95 (Pergamon, Oxford, 1965).

** T. E. Madey, Inelastic Particle-Surface Collisions (E. Tagliauer et al. ed., Springer, Berlin, 1981); Surface Sci. 127 (1983) L102.

(宮崎, 小島)

FAB-SIMS (Fast Atom Bombardment, Secondary Ion Mass Spectrometry; 高速原子衝撃型2次イオン質量分析計)

高速原子ビームで分析試料を衝撃し、表面からスパッターする2次粒子に含まれるイオン(2次イオン)を質量分析して、試料の組成を同定する装置。試料を衝撃する高速原子ビーム(1次ビーム)には1~10 keVのものを用いることが多い。熱運動の原子、分子(約0.04 eV)に比べて1次ビームは高速であるので「FAB」と称される。1次ビームが電荷を有しないので、電気的絶縁性の高い試料に対しても1次ビームに起因する表面帯電が生ずることがなく、したがって従来のSIMSに見られるような表面帯電の除去・防止手段を講ずる必要がない。欠点は高速原子線の収束が困難であるために、試料上の微小領域を選択的に分析するにはマスキング等の特別な工夫を要することである。分析感度、2次イオン収量の元素別差については従来型SIMSとの間に大きな差はないから、SIMSの分析データをそのままFAB-SIMSに利用することができる。高速原子ビーム源はイオン源と中和器から構成されている。中和器としてはイオンとガス分子又は器壁との電荷交換法、2次電子又は空間電荷との再結合を利用した方式が考えられるが、装置小型化の上では後者が有利である。後者は、5 keV, 10 μA(イオン電流換算)のArビームが得られている。(長井)

GDS ((Grimm) Glow Discharge Spectrometry; (グリム)グロー放電発光分光法)

減圧の希ガス雰囲気中で固体試料(陰極)と近接した陽極間隙に直流電圧を印加しグロー放電を生じさせる。生成した希ガスイオンが陰極(試料)に向い試料元素がスパッタされる。スパッタされた陰極構成元素が電子やイオンとの衝突でエネルギーを得て発光する。この発光スペクトルを測定して陰極構成物質を分析する場合をGlow Discharge (Optical) Spectrometry (GDOS)という。しかし一般にGDSというとき現在実用化されているGrimm Glow Discharge Spectrometryをいう場合が多い。これはW. Grimmによって開発された発光分光分析用グロー放電光源で陽極-陰極間に異常グロー放電を安定的に持続させながらおこなうものである。すなわち陽極円筒の先端と陰極間の間隙を狭く(0.5 mm以下)、陽極円筒の内側の圧力(2~10 Torr)より外側の圧力を低くして陽極と陰極(試料表面)の間に異常グロー放電を持続させるようにする。放電ガスとしてアルゴンが一般に用いられる。そして試料元素のプラズマ中への導入がスパッタリングに基づくため近年は表面分析への応用がさかんである。それはスパッタリング速度がイオン銃の場合の10³~10⁴倍であるため短時間に深さ方向の分析が、ほとんどの元素に対して実行できるからである。(広川)

IBS (Ion Backscattering Spectrometry, イオン後方散乱分光法), **RBS** (Rutherford Backscattering Spectrometry, ラザフォード後方散乱分光法)

イオンビームを固体表面に照射して弾性散乱イオンのエネルギースペクトルを測定する方法は一般に IBS と呼ばれ、表面層の元素組成、結晶構造を研究する上で有効である。IBS では種々のエネルギーを持つイオンビーム (主としてプロトン, α 粒子など) が 1 次イオンとして使用されるが, 100 eV~10 keV 程度の比較的低エネルギーイオンを使用する方法は ISS と呼ばれ, 表面第 1 層の分析に有効である。一方, 100 keV~MeV 領域の 1 次イオンを使用する RBS は, 表面から 1 μ m 程度の深さまでの分析用に確立された手法である。RBS では, イオンと標的原子との衝突過程が古典的な 2 体衝突モデルでは完全に記述されるので, 測定結果の定性的定量的解釈が容易である。RBS による不純物検出感度は, マトリックス元素より重い不純物に関しては 0.1~0.01% であり, 軽い不純物に関してはこれより 1 桁以上悪くなる。また, 深さ分解能は Si 表面障壁型検出器 (4E~20 keV) を使用した場合で 20~200 Å の程度である。いわゆるチャンネリング現象を利用すると, 表面数原子層の原子配列や不純物の格子位置に関する直接的な知見を得ることも可能である。(成沢)

ICISS (Impact Collision Ion Scattering Spectrometry; 直衝突イオン散乱分光)

低エネルギー (100 eV~10 keV) のイオンビームを固体表面に入射し, ある散乱角の方向に散乱されてくるイオンのエネルギー分布を測定する低速イオン散乱分光 ISS (Ion Scattering Spectrometry) において, 散乱角を 180° またはその近傍にとる特殊化法を直衝突イオン散乱分光 ICISS という。ICISS では, 散乱角を 180° にとるため, 固体表面の各原子と衝突パラメーターが零の直衝突 (正面衝突) を起こして入射軌道を逆にたどって散乱されてくるイオンが選択的に観測される。すなわち, ICISS ではイオン散乱を通して各表面原子の中心が眺められる。イオンの入射方向を変化させると, ある表面原子 A が別の表面原子 B の影 (シャドーゾーンと呼ばれる) に隠れてイオン散乱に寄与しなくなることがあるが, これはシャドーイング効果と呼ばれ, 散乱イオン強度の減少として観測される。ICISS では, 各原子の中心を眺めているので, シャドーイング効果が起こり始める臨界的状況において, 原子 A は必ず原子 B の影の周端に良い近似で位置している。このため, 原子の影の形が既知であれば (良い精度で理論的に計算可能), シャドーイング効果が起こり始めるイオン入射方向を実験的に求めることによって, 表面原子構造を定量的に解析できる。ICISS は他の表面原子構造解析手法に比べて, 実験データの解析が単純明解であるという特長をもつ。(大島, 青野)

LIMS (Laser Ionization Mass Spectrometry レーザー励起質量分析法)

商品名の LAMMA* (Laser Microprobe Mass Analysis) LIMA (Laser Induced Ion Mass Analyser) など一般的な名称として用いられている。ネオジウム YAG レーザからのパルス光を光学顕微鏡で μ m オーダに絞り分析対象である微

小部分あるいは微小粒子に当て, 選択的にその部分をイオン化する。発生した正負のイオンの質量スペクトルをタイム・オブ・フライト型の質量分析器で測定する。これによって微小部の組成, 特に ppm オーダの微量元素分析を行なう。大別して透過型と反射型がある。透過型は超薄切片 (~0.1 μ m 厚) や微小粒子 (~1 μ m 径) に向いており, 生物組織や粉塵等の分析に用いられ, 位置分解能は sub μ m が可能である。反射型は試料の形態上の制約が少なく一般工業材料の解析に広く用いることができるが分解能は ~3 μ m 程度になる。イオン化のモードも 2 種類ある。比較的低いエネルギー密度を用いるとデソープションが起こり複雑な有機化合物でも分解せずにイオン化し構造解析に利用できる。高いエネルギー密度を用いるとプラズマイオン化が起こり, 低濃度の元素の分析が可能になる。LIMS に近い技術には SIMS がある。高い検出感度や位置分解能は SIMS と類似しているが, 分析の迅速性, 絶縁性材料の測定が容易, 広い質量範囲 (~1,000 mu), 2 種類のイオン化モード, 正負イオン収率のバランス, 低背景といった長所が挙げられている。しかしデータの再現性, 定量性, ダイナミックレンジなどには問題があり, またレーザによるイオン化の基礎的な理解も充分でない。

* W. Fresenius, Z. Anal. Chem. 308 (1981) 193

(石谷)

PIXE (Particle Induced X-ray Emission, 粒子励起 X 線放出分光)

加速された荷電粒子 (通常は MeV 領域のエネルギーを持つプロトンもしくは α 粒子) を試料に照射したときに発生する特性 X 線スペクトルから試料の組成を分析する方法をいう。この分析法はその感度が元素の種類にあまり依存しない。電子線励起になる EPMA に比べてイオン化断面積が大きい, 制動輻射による連続スペクトルを持ったバックグラウンドが少ないなどの理由によって相対感度で $\sim 10^{-5}$, 絶対感度で $\sim 10^{-12}$ g である。したがって分析に必要な試料の最少量は 1 μ g 程度で微量分析に適している。又, 原理上超高真空を必要とせず, 10^{-5} Torr 程度あるいは大気中でも作動させることができる。プロトンを 1 次ビームに使う場合, 1 MeV 以上では感度はほぼ一定であるので加速器は小型のもので良い。なお単結晶試料の場合 1 次イオンのチャンネリング, ブロッキング現象を利用して不純物原子の結晶内でのサイトを決定すること, すなわち RBS としての利用も可能である。1 次イオンの飛程 (MeV では数 μ m) および X 線の吸収係数によって検出深さが決まる。表面感度を増すためには 1 次イオンを低い角度で入射させる, あるいは低い角度で出射する X 線を検出するなどの方法を取る。スペクトル測定には通常 Si (Li), pure Ge などの半導体検出器が使われる。結晶分光器を用いた高分解能分析も行われている。(小林)

用語解説委員会

井村 泰三, 大島 忠平, 副島 啓義, 中山 景次,
福田 安生, 宮崎 栄三 (五十音順)