

表面化学分析に関わる用語解説 (TASSAのたまご)

第1回 1~22

標準化活動部会から

ISO/TC201委員会で議論が行われてきていた表面化学分析 (Surface Chemical Analysis: SCA) に関わる用語の定義が ISO18115として2001年に定められました。国内では、ISO18115を邦訳してJISとして近々発行される予定となっています。ただ、用語の定義だけだと、規格を読まれた方が正しい解釈や正しい用語使用ができないのではないかと思われる部分も見受けられます。そこで、表面分析研究会標準化活動部会では、これを契機にISO18115の中から私たちが普段よく使用する用語を選択して、当研究会としての定義にやきなおし、誤解が生じないための解説をつけることとしました。ISO18115には、約350項目の用語が定義されていますが、一気に解説をすることは到底不可能ですので、順次原稿作成を行い、査読後の修正版を「TASSAのたまご」として公開することとしました。各用語には【TASSA-Vocabulary-0001t】というような番号を付与しました。最後の“t”でたまご (temporary) を意味させました。最終的に用語集として整理する際には、分野別とか五十音順とかの規則性と並べ直す予定でおりますので、用語番号は変わることになります。現在の番号は、それまでの暫定番号とお考えください。

今回は22項目の解説を紹介します。今後も、皆様方に原稿執筆、査読依頼等をお願いすることになるかと思いますが、よろしく願います。また、疑問・コメントがあれば標準化活動部会までご連絡いただければ幸いです。広い議論を行って、より質の高い用語集が完成することを期待しています。

(鈴木 峰晴)

TASSA-Vocabulary-0001t

英用語: fractional ion yield

和用語: 部分イオン収率

定義: 試料からスパッタされた特定粒子種のイオン数の、試料からスパッタされたその粒子種の総数に対する比。

解説: 上記の定義によると fractional ion yield (部分イオン収率) はイオン化率 (degree of ionization) と同義となる。ただし、上記の定義ではなく、TASSA-Vocabulary-0004t に示す “useful ion yield (実効イオン収率)” と同義で用いられることが多い[1]。 “ion yield (イオン収率)” が付く用語はこの用語のほかに、“useful ion yield”、“negative/positive ion yield” が存在するが、前者は試料からスパッタされた総原子数 (総粒子数) に対する比、後者は入射一次イオン粒子総数に対する比であり、定義の違いに注意していただきたい。

参考文献: [1] Y. Homma, K. Wittmaack, J. Appl. Phys., 65 (1989) 5061.

執筆: 富田 充裕 査読: 本間 芳和

TASSA-Vocabulary-0002t

英用語: negative ion yield

和用語: 負イオン収率

定義: 試料からスパッタされた二次イオンのうち、負電荷を持つものの総数の、入射一次イオン粒子の総数に対する比。

解説: イオン衝撃によって、試料表面を構成する原子・分子から成る中性粒子、正電荷を持つ二次イオン、および負電荷を持つ二次イオンがスパッタされる。負イオン収率は特定のスパッタ条件下での負の二次イオン (特定の二次イオン種ではなく負の二次イオンの総数) の生成されやすさを示す。負イオン収率は、一次イオン種にセシウム等のアルカリ金属イオンを用いるとその値が増加することが知られている。

執筆: 富田 充裕 査読: 本間 芳和

TASSA-Vocabulary-0003t

英用語: positive ion yield

和用語：正イオン収率

定義：試料からスパッタされた二次イオンのうち、正電荷を持つものの総数の、入射一次イオン粒子の総数に対する比。

解説：イオン衝撃によって、試料表面を構成する原子・分子から成る中性粒子、正電荷を持つ二次イオン、および負電荷を持つ二次イオンがスパッタされる。正イオン収率は特定のスパッタ条件下での正の二次イオン（特定の二次イオン種ではなく正の二次イオンの総数）の生成されやすさを示す。正イオン収率は、一次イオン種に酸素イオンを用いるとその値が増加することが知られている。

執筆：富田 充裕 査読：本間 芳和

TASSA-Vocabulary-0004t

英用語：useful ion yield

和用語：実効イオン収率

定義：< SIMS > 検出された特定同位体のイオン数の、試料からスパッタされたその元素の総原子数に対する比。

解説：実効イオン収率は二次イオン質量分析 (SIMS) においてある元素のイオン化のしやすさを示す係数である。この定義で用いられることは稀で、多くの場合、「検出された特定粒子種のイオン数の、試料からスパッタされたその総粒子数に対する比」の意味で用いられる。この定義において、実効イオン収率は特定の粒子のイオン化率と質量分析器の透過効率と検出器の検出効率の積と等価の意味を有する。イオン化率、透過効率、検出効率をそれぞれ独立に測定することは困難であるが、それらの積である実効イオン収率は容易に測定することができるので、イオン化率に代わってイオン化のしやすさを示す係数として利用される。

執筆：富田 充裕 査読：本間 芳和

TASSA-Vocabulary-0005t

英用語：glow discharge mass spectrometry

和用語：グロー放電質量分析法

定義：グロー放電により試料表面で生成するイオンの質量対電荷比及び存在度を質量分析計により測定する方法

解説：グロー放電質量分析法 (GD-MS) の装置は、グロー放電プラズマを利用して、試料表面から放出された原子を電離するイオン室、およびそれらのイオンを分析する質量分析器から構成されている。イオン化室では、GD-OES の場合と同様に、アルゴンなどのガスを導入にプラズマを発生させる。イオン室と質量分析器の間には小さなスリットをおき、そこをイオン室で発生したイオンを通過させる。質量分析器中はイオン室よりも超高真空でなければならないので、それぞれの真空系は別々に排気 (差動排気) する。一般に、検出するイオンを高い質量分解能で分析するために、質量分析器としては二重収束型を用いることが多い。

GD-MSのような質量分析法は一般に高感度であり、微量元素を検出するのに適している。特に、GD-MSにおいて分析する試料はピン状や板状の導電性の固体が用いられるため、固体の金属中微量元素を定性、定量分析するのに適している。定量分析では元素ごとの相対感度係数を用いた方法が用いられることが多いが、精密な定量分析においては特定のマトリックスについて検量線を求める。これらのGD-MSの使用法については、オーストラリアの規格を原案として、ISOにおいてはGD-MS通則としての議論が始まった。

執筆：鈴木 茂 査読：柿田 和俊

TASSA-Vocabulary-0006t

英用語：glow discharge optical emission spectrometry

和用語：グロー放電発光分光法

定義：グロー放電により表面で励起される光の波長と強度を発光分光器により測定する方法

解説：GD-OESでは、グロー放電プラズマにおいて原子の外殻電子軌道間の励起・脱励起過程で発生する原子発光を測定する。発光光は真空紫外から可視波長領域に線スペクトルとして現れ、その波長より元素定性、その強度より元素定量に関する分析情報が得られる。したがって、GD-OESでは前処理をほとんど必要とせず固体試料を直接分析でき、試料表面から深さ方向への分析も可能であ

るため、様々な分野で用いられている。

GD-OESにおいて最も広く普及している励起源は中空陽極-平板陰極型のグリム型放電管(Grimm Lamp)である。試料には平板状のものをを用い、一般に試料を陰極とする。陽極は中空円筒形であり、その内径は2～8mm程度である。グリム型放電管では陽極と陰極が接近しており、主に負グロー部が発光する。さらに、陽極を円筒形にして、放電管本体の圧力よりも極間部圧力を低くするように圧力差をつけてあるため、負グロー部は極間部から円筒陽極内部へ移る。この放電の負グロー部は暗部により両極から浮き上がっており、長時間にわたってほぼ一定の条件で安定に放電を維持することができる。グロー放電管の放電特性・励起特性は、電極の幾何学的配置、試料の種類、放電気体の種類や導入圧力、放電電圧、放電電流などにより決まる。GD-OESでは、一般に気体の圧力、電圧・電流の放電因子を最適化することにより実験条件を設定し、放電気体としてアルゴンを使用することが多い。

参考文献:[1] ISO/FDIS14707, Glow Discharge Optical Emission Spectrometry - Introduction to use (2000)

執筆者:鈴木 茂 査読者:柿田 和俊

TASSA-Vocabulary-0007t

英用語:glow discharge spectrometry

和用語:グロー放電分析法

定義:表面とグロー放電の相互作用により発生する光又はイオンの強度を分光器(質量分析計を含む)により測定する方法

解説:グロー放電分析法(Glow Discharge Spectrometry, GDS)はグロー放電を利用した分析法であり、実際にはグロー放電発光分光分析法(Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GD-OES)とグロー放電質量分析法(Glow Discharge Mass Spectrometry, GD-MS)の総称となっている。これらの分析法には他の方法よりも優れている点があり、特に工業的素材・材料を効率的に評価するのに良く用いられる。いす

れの方法も前処理をほとんど必要とせず固体試料を直接分析でき、試料表面から深さ方向への分析も可能である。

ここで、グロー放電とは、数100 Pa程度のガス雰囲気において比較的低電力で生成する定常持続型の気体の絶縁破壊状態をさす。一般的なグロー放電プラズマは、陽極から陰極にわたって明部と暗部が交互に現れる構造をとり、これを発光分析や質量分析に用いるときには、その構造を工夫する。GD-OESでは、グロー放電プラズマにおいて原子の外殻電子軌道間の励起・脱励起過程で発生する原子発光を測定する。発光光は真空紫外から可視波長領域に線スペクトルとして現れ、その波長より元素定性、その強度より元素定量に関する分析情報が得られる。

GD-MSでは、グロー放電プラズマを利用して試料表面から放出された原子を電離して、得られたイオンを質量分析器により分析する。イオン化においては、GD-OESの場合と同様に、アルゴンなどのガスを導入にプラズマを発生させる。

参考文献:[1] ISO/FDIS14707, "Glow Discharge Optical Emission Spectrometry - Introduction to use (2000)

執筆者:鈴木 茂 査読者:柿田 和俊

TASSA-Vocabulary-0008t

英用語:emission yield

和用語:発光収率

定義:ある特定波長における発光信号に関して、あらかじめバックグラウンドを差し引いた信号強度を時間積分して得られる積分強度を、その時間内にスパッタされた試料原子の質量総量で割った値

解説:GD-OESでは、試料表面のスパッタ時間に伴う発光強度の変化を測定する。それらの情報をもとに固体試料表面から深さ方向への濃度や深さを求めることができる。ある元素のスペクトル線の発光強度には、固体試料中の元素の濃度とスパッタ速度が影響する。すなわち、固体中試料の元素*i*の濃度を*c_i*、試料のスパッタリング速度を*q*とすると、注目する発光強度は次式で与えられる。

$$I_i = R_i \cdot q \cdot c_i \quad (1)$$

ここで、 R_i が装置や測定条件に関わる定数で、発光収率と呼ばれる。一定条件下で得られる各元素のスペクトル線に対する発光収率は、決まった組成をもつ標準試料を測定することにより求めることができる。すなわち、組成 c_i の標準試料の発光強度 I_i とスパッタ速度 q を求めることにより発光収率 R_i が求まり、それをもとに未知試料の定量を行うことができる。

未知試料のスパッタプロファイルにおける時間きざみ Δt での元素のスパッタされる量 Δm_i は、その間の発光強度 I_i と発光収率 R_i を用いて次式のように書ける。

$$\Delta m_i = I_i \cdot \Delta t / R_i \quad (2)$$

そのスパッタ時間内での濃度は、

$$c_i = \Delta m_i / \Sigma \Delta m_i \quad (3)$$

となる。スパッタされる量はスパッタ面積、厚さおよび密度の積で表されるので、試料のスパッタ面積を A とすると、そのスパッタ厚さ Δd は

$$\Delta d = \Sigma (\Delta m_i / \rho_i) / A \quad (4)$$

で近似できる。ここで、 ρ_i は元素 i の有効な密度である。一般に、GD-OESではこれらの手順により測定される発光強度と時間の関係から、表面からの濃度と深さの関係を求める。

参考文献：[1] ISO/CD16962, Analysis of Zinc and/or Aluminium-Based Metallic Coatings by GD-OES

執筆者：鈴木 茂 査読者：柿田 和俊

TASSA-Vocabulary-0009t

英用語：mass absorption coefficient, mass attenuation coefficient

和用語：質量吸収係数 / 質量減衰係数

定義：〈TXRF, XPS〉 ρ を媒体の密度としたとき、特定の方向へ距離 x だけ進行した光（あるいは粒子）が媒体の影響で減衰した割合を μ と

したときに、 μ / ρ で与えられる値。

ここでビーム中の粒子数あるいはビーム強度の減衰は、媒体中の進行距離 x に対して指数関数的に減衰し、 $\exp(-\mu x)$ で与えられるものとする。また、質量吸収（減衰）係数は μ に相当し、線吸収（減衰）係数は μ / ρ に相当する。

解説：媒体中に入射されたビーム（光子、あるいは粒子）の特定方向成分量（強度、粒子数）について、特定方向への進行距離に対する減衰比率を表す定数である。媒体中の特定方向への進行距離 x に対して、進んだ前後の成分量 I_0 及び I の比が x に対して指数関数であらわされる振る舞いをすると仮定できる場合、

$$I / I_0 = \exp(-\mu x)$$

（ランバートの法則：Lambert's law）

定数 μ を吸収係数（あるいは減衰係数）と呼び、特にX線の場合は（総括）質量吸収係数とも呼ぶ。また、単位長さあたりで表現される μ を、特に線吸収係数と呼ぶ。この μ は、散乱等のエネルギー損失を伴わない効果をも含んでいることに、注意しておく必要がある。X線の場合、散乱吸収係数（消光率とも呼ばれる）とエネルギー吸収係数（真吸収係数）との和として表現される。また、光学の分野では、媒質の屈折率と μ には密接な関係がある。ある波長 λ_0 における媒質の複素屈折率を $n+im=n(1+i\xi)$ (i :虚数単位)で表した場合とすると、 $\mu = (4\pi / \lambda_0) m = (4\pi / \lambda_0) n \xi$ で与えられる。

μ を媒体密度 ρ で割ったものが、質量吸収係数である。

一方、粒子の場合、媒質中の単位重さあたりの原子数を a 、その原子の散乱断面積を σ とすると $\mu / \rho = a \sigma$ で与えられる。

参照 減衰長さ。

執筆：福島 整 査読者：田沼 繁夫

TASSA-Vocabulary-0010t

英用語：Auger electron spectroscopy AES

和用語：オージェ電子分光法

定義：オージェ電子分光法とは表面から放出されるオージェ電子のエネルギー分布を計測するのに用いられる電子分光法である。

解説：表面から放出されたオージェ電子のエネルギー分布を計測して表面から数原子層に亘って分布している元素とその状態をオージェ電子遷移に基づいて解析する分析法である。分析には、励起エネルギー以上のエネルギーの電子線、X線、イオン線、陽電子などのプローブが用いられるが、電子線あるいはX線が一般的である。電子線は電子顕微鏡の技術により細く絞りこめるので表面の極所分析が容易であり、100 nmは一般的で、特別の配慮あるいは物質では10 nmも可能である。電子顕微鏡ほどには絞れないのはオージェ電子の励起確率が小さいためプローブ電流として1 nAは必要な為である。一方X線では、XPSを主としているので、一般にプローブ径は大きく(数mm以下)、特別の装置以外では極所分析をうたった物でもせいぜい10 μmである。分析を行う真空槽は 10^{-8} パスカル台にあることが好ましいが、目的によりこれは制限とはならない。電子の分析としては、オージェ電子の平均自由行程が試料から分析器を通して検出に至るに十分な距離だけ有れば良いわけだが、電子・X線源、分析器の表面状態、検出器の耐真空特性などにより制限を受けるので 10^{-3} パスカル台より悪いところでは実用的ではない(活性な雰囲気ではさらに注意が必要)。AESでは表面の清浄化あるいは深さ方向分析のために不活性気体(主にアルゴン)によるイオンスパッタリングがほぼ例外なしに併用される。イオンのエネルギーは200 eV - 5 keVが一般的であるが、最近の傾向として、表面荒れの少ない1 keV以下のイオンが使われるようになってきた。イオン装置(銃)としては差動排気式が一般的であり、ほとんど真空の質を気にせずに使うことが出来る。一方、特殊な装置あるいは経済的な理由により、ガスを分析室に溜め込んだまま行うことがあるが、真空の質に十分注意すれば差動排気と同等のことが可能である。2者の中間として、真空ポンプを作動させたままガスを流しながら行う方法もあるが、ターボモレキュラーポンプなどの排出式の真空ポンプでは何ら問題は無いが、スパッターイオンポンプのような貯め込み式の真空ポンプでは注意しなければならない。

試料の加熱・冷却はメーカーに負うところが大きい、凡そ1000℃ ~ -100℃と見るべきであろう。この範囲を超えると急に困難となる。加熱には通電式、傍熱式、電子線衝撃式、あるいは赤外線・レーザー加熱(一般的ではないが大変有効)などがあるが試料の蒸気圧が高くなる場合は周りを蒸着で汚してしまうので(特に分析器と絶縁碍子)注意が必要である。通電加熱では数十アンペアの電流を流すのが普通であり、この電流が発生する磁場が電子の軌道を変えてしまうので注意する必要がある。電子線衝撃方式は加速電圧さえ高くすれば簡単に高温が得られるが、試料の表・裏のどちらから衝撃するかにもよるが、電子線の量がプローブ電流に比べて桁違いに多いので、この洩れと高圧電場に対する配慮がある。冷却の方は冷媒(液体窒素などの液体・ガス)を機械的接触による伝導あるいは熱交換以外にはない様である。ペルチェ効果を使った物も考えられるが、冷却面の逆の側に発生した熱を逃がす有効な方法が無く、使用例を聞かない。何れの場合も何らかの方法で試料の“温度”を計測すべきであるが、大気中と異なり極めて困難である。熱電対がよく用いられるが、一般に試料の熱容量が小さく又熱接触が十分に取れないので誤差は±50℃はあると見るべきではないかと考える。熱電対では真空フィードスルーの問題もあるが、これは、各熱電対について専用の物が用意されているのでこれを使えば問題ない。試料の片隅に純物質の薄片を置いてこの熔融温度を基準としている例があるが大変優れた計測法である。

執筆者：後藤 敬典 査読者：吉原 一紘

TASSA-Vocabulary-0011t

英用語:angle-resolved AES, ARAES angle-dependent AES

和用語:角度分解(依存)型オージェ電子分光法

定義:オージェ電子強度を放出角度の関数として計測する方式

解説:オージェ電子は元々空間的に等方に放射される。これはP. オージェの霧箱写真で確かめられている。しかしながら、固体表面からの

電子放射となると色々な項目が影響して空間的に放射角度依存特性を示す。厳密でないときは余弦則(等方分布)で近似する。これを詳しく調べるのがARAESである。AES-ホログラフィーもこれに類する。角度依存性は、物質の分布、結晶性、エネルギーなどにより変わる。しかし一般的にオージェ信号は微弱につき、市販の装置(CMA、CHA型)は可能な限り大きな立体角度で信号と取りこみ信号をS/Nを上げる様に出来ている。したがってARAESには適さない。この目的の為には1. スリットを分光器の前あるいは後ろに挿入して検出立体角度を制限して、検出角度を変え得る様にするか、2. 試料あるいは、3. 分析器と光源を動かせる様にしなければならない。1は外部よりスリットを動かすのが困難であり報告例は少ない、2は回転導入フィードスルーが使えば比較的容易であるが得られる角度に制限があり、また光源と分光器の位置は固定されているのが一般的である、3は角度を自由に設定できるが、装置が大変大掛りとなり其れに伴う費用と陣容もまた桁違いとなるので大きなプロジェクトでしか扱えない。メッシュとガリレオの衛星軌道を応用して、2次元にディスプレイ表示が可能な“大門”型はユニークで効率も優れているが一様な高いエネルギー分解能は期待できないだろう。

執筆：後藤 敬典 査読：吉原 一紘

TASSA-Vocabulary-0012t

英用語: Auger de-excitation

和用語: オージェ脱励起

定義: a) 励起を受けた原子あるいはイオンが“電磁放射(電波、光、X線)”を伴わずにそれらの内の電子が再配列(緩和)して“基底状態”に戻る現象である。b) また固体の表面近傍にある準安定な状態にある物体(原子)が表面との相互作用で表面原子にエネルギーを与えてエネルギーを失い安定な状態(基底状態)に戻るとき、このエネルギーが十分大きいと、このエネルギーを得た表面原子の電子が真空中に放出される過程である。

備考: いずれの場合も、この過程でエネルギーを得た電子は大概真空中にはじき出される。

解説: a)は、オージェ電子遷移というのは最初に深い“殻”の電子が何らかの手段(電子線、X線、イオン、放射線)で励起されてその電子は原子外にはじき出される。するとその殻には1つのホールが生じる、この状態は不安定につきその上の殻(コスター-クロニツヒ遷移の場合は同じ殻で上位のエネルギー)の電子がそこに落ち込んで(それまでいた殻にはホールを残して)緩和する。この時2つの殻のエネルギー差に相当するエネルギーが、ホールのある殻或いは他の殻の電子に与えられて真空中に放出されると、これが即ちオージェ電子である。励起状態にあった原子はこのような過程(オージェ電子過程)を経て基底状態に戻る(オージェ脱励起)。しかしこのままでは2つのホールがまだ残ったままであり、直前とは違った(エネルギー的に浅い)励起状態にある。一方、最初の緩和でX線が放射(電磁放射)されるとこれは特性X線と呼ばれ、このときは1つのホールが残る。いずれの緩和も2つ或いは1つのホールを最終の殻に残しており大変不安定な状態にある。これらの不安定なホールは直ちに上の殻からの電子により緩和され、いま見たのと同様の緩和過程が起こり得る。この2回目の過程は、外部の手段に依らずに既に励起状態にあるところから開始する。このような過程(1つのホールについてオージェ電子か、或いは、特性X線の何れか)が実際に起こることはオージェの“霧箱写真”の中に例を見出すことが出来る。実際のオージェスペクトルは、このような過程がカスケード的に起るので、大変複雑なスペクトルとなる。b)は、表面に準安定な原子が近寄ってくると、高い確率で、放射を伴わずに表面の中性原子にトンネル効果でエネルギーが移動してこの準安定な原子を安定化(基底状態に戻る;一種のオージェ脱励起)する。するとこのトンネルして移動したエネルギーが表面原子の電子に与えられる。この時エネルギーが十分大きいとこの電子は真空中に放出される。このような緩和課程は一般に、価電子帯で起こるので、エネルギーは小さい。なお、固体表面イオン中性化過程で起こるオートイオン化(Auto-Ionization)機構もオージェ脱励起過程の一

つである。

参考文献: Kenneth D. Sevier "Low Energy Electron Spectrometry" (Wiley-Interscience, 1972); マイクロビームアナリシス、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編(朝倉、1985).

執筆者: 後藤 敬典 査読者: 吉原 一紘

TASSA-Vocabulary-0013t

英語語: attenuation length, electron attenuation length

和用語: 減衰長さ、電子の減衰長さ

定義: 電子分光法において信号強度(電子)の主として非弾性散乱により減衰する割合を表す物理量の総称。現在では実用的な分析では用いられることはない。

解説: 歴史的にはAESやXPSによる薄膜分析においては、その信号強度は、薄膜の厚さに対しておおよそ指数関数的に減少するので、ALは電子の非弾性平均自由行程(IMFP)と同一であると扱われてきた。すなわち、その量は表面薄膜法により、基板信号強度が $1/e$ なる距離として求められた。さらに、この物理量は定量分析に用いられるとされてきたが、今日では否定されている。すなわち、今日では薄膜測定においては、弾性散乱効果を含むため、基板信号強度は必ずしも表面薄膜の厚さに対して指数関数的には減少しないことが知られている。そこで、ALに替わるものとして弾性散乱効果を考慮した有効減衰長(EAL)が使用されている。しかし、薄膜の厚さの測定やデルタ層の測定等の実用分析には不十分であり、新たに局所有効減衰長(local-EAL)、実用有効減衰長(practical-EAL)の2つに分けることが提案されている。

参照 電子の非弾性平均自由行程、表面薄膜法、有効減衰長、局所有効減衰長。実用有効減衰長、弾性散乱効果

執筆者: 田沼 繁夫 査読者: 一村 信吾

TASSA-Vocabulary-0014t

英語語: photoionization cross-section, sub-shell photoionization cross-section

和用語: 光イオン化断面積、副殻光イオン化断面積

定義: あるエネルギーを持った光子が入射したとき、エネルギー的に許容できる準位全てを考慮した場合の、原子1個あたり1個以上の光電子が生成される確率を示す指標を光イオン化断面積という。内殻励起の場合、特定の副殻準位の副殻個々に対するものを、副殻光イオン化断面積という。

解説: 光電子分光法一般においては、原子や分子、あるいは固体表面に光を照射し、光電効果によって光電子を放出させる。その入射光の変換効率を示す1つの指標である。基本的には、光照射によって正イオンが生成する確率を示す指標として定義される。したがって、励起の対象は価電子帯であっても内殻であっても良く、内殻光イオン化断面積を光イオン化断面積と記述する機会が多いので注意を要する。また、単にイオン化断面積と記述した場合は光電子の放出方向は考慮されず(全断面積)の、放出方向まで考慮する場合は単位立体角あたり表現である微分光イオン化断面積を用いることになる。

単位時間、単位面積あたりの入射光強度(特定エネルギーの光子数)を I_0 、単位面積あたりの原子Aの数を N_A 、発生する単位面積単位時間あたりの光電子数を M とすると、そのエネルギーで励起可能な全ての準位が関与する光イオン断面積 σ は

$$\sigma = M/I_0 N_A$$

で与えられる。したがって、特定の準位 n から放出される光電子数 M_n を観測すれば、その準位の光イオン断面積 σ_n を得ることができる。特定の準位がある内殻のある副殻である場合、特に副殻光イオン化断面積と呼ぶ。

一方、光電子放出過程は一種の電子遷移であるから、その確率は双極子近似によって扱うことが可能である。したがって、イオン化過程における始状態と終状態の間での双極子遷移確率から、微分断面積を定義する事が可能である[1]。この場合、入射光の偏光の有無が大きく影響する。また、励起される準位によっては、得られる光電子強度が励起光の入射方向に対して分布を持つ。光電子分光法を用いて定量分析を行うための感度因子を計算する場合は、このような微分光イオン化断面積の検出角度依存性を

与えるパラメータ（非対称パラメータ）を考慮する必要がある。

また、光イオン化断面積を扱う場合、より正確にはシェイクアップあるいはシェイクオフ過程をも考慮する必要がある場合もある。しかし、オージェ過程は通常考慮されない（自動電離過程をも考慮するならばオージェ過程も含まれる）。また、多光子励起過程も通常は考慮されない。

参考文献:[1] C. S. Fadley: "Electron Spectroscopy" ed. by C. R. Brundle, A. D. Baker, Vol. 2, Academic Press (1978)

参照 イオン化断面積、非対称パラメータ、感度因子
執筆: 福島 整 査読: 小島 勇夫

TASSA-Vocabulary-0015t

英用語: crater depth

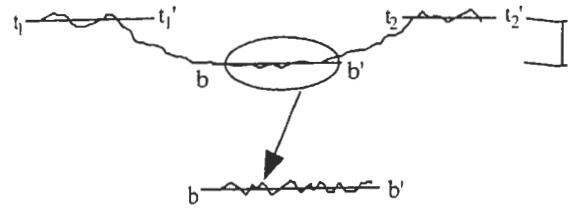
和用語: クレータ深さ

定義: 測定信号を検出したクレータ底部の平均深さ。

解説: 主にイオン衝撃により試料表面に形成されたスパッタリング痕を「クレータ」と呼び、元来の表面から垂直に計ったクレータ底面までの距離を「クレータ深さ」と定義している。また、ボール（球）を試料表面に押しつけることにより形成する形状もクレータと呼ぶが、イオン衝撃の場合と区別して「ボールクレータ」と呼ぶのが一般的である。[1, 2] 分析用ビームとクレータ中央が正確に位置合わせされていることが、再現性ある測定を生み出す重要な一条件である。[3]

一般的に、クレータはスパッタ深さ方向分析時のイオン衝撃により形成される。この際、その深さは変質層が膨張することにより、スパッタリングによって除去された試料の厚さとは異なる場合があることに注意する必要がある。また、大気又はその他の雰囲気中に曝露後、クレータ深さは反応層（酸化層、等）の形成によって変化する可能性がある。

図にはイオンスパッタリングにより形成されたクレータの模式図を示すが、 t_1-t_1' 、 t_2-t_2' （一般的には、 t_1-t_1' と同一水平面）がもともとの表面、 $b-b'$ がクレータ底面の平均高さに相当する。本用語は、クレータ中の特定の点の深さではなく、何らかの条件で平均化された水平面の



間の垂直方向の距離（深さ）に適用する。なお、金属メッシュを用いて形成されたレキャパタンの深さを測定する方法[4]もある。

参考文献:[1] 「ユーザーのための実用オージェ分光法」(志水隆一、他編)、共済出版、7.1章参照。

[2] ISO TR15969:2001, Surface chemical analysis · Depth profiling Measurement of sputtered depth

[3] ISO TR15969:2001, Surface chemical analysis · Depth profiling Optimization of using layered systems as reference materials

[4] 「オージェ電子分光法」(日本表面学会編)、丸善、5.5章参照。

執筆: 鈴木 峰晴 査読: 井上 雅彦

TASSA-Vocabulary-0016t

英用語: depth profile/vertical profile

和用語: 深さ方向分布 / 垂直方向分布

定義: 表面垂直方向に測定された化学組成、元素組成、信号強度の情報、またはソフトウェアを利用してそれらを加工した強度情報。

執筆: 鈴木 峰晴 査読: 井上 雅彦

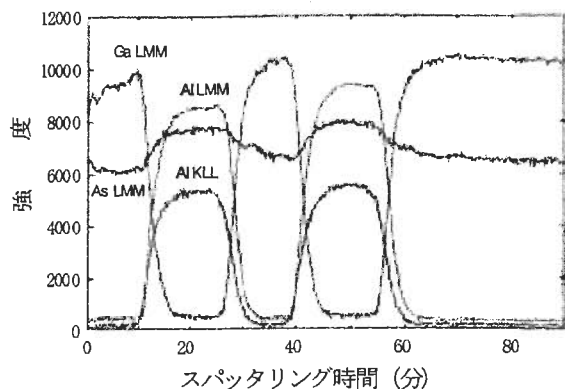
TASSA-Vocabulary-0017t

英用語: depth profiling

和用語: 深さ方向分布測定

定義: 表面に垂直な距離に対して化学組成等を表す強度変数の関数として信号強度を計測すること。

解説: 図には、イオンスパッタリングを用いたによるGaAs/AlAs標準物質(NIMC CRM52a)[1]の元素組成の深さ方向分布をしめ一般的に、信号強度はスパッタリング時



の関数として測定される。ボールクレータ法や、斜め研磨面を横方向に測定することによる深さ方向分布測定では、横軸は距離となる。このような分布の様子を「深さ方向分布」または「垂直方向分布」[2]とよび、このような結果を得るための作業を「深さ方向分布測定」とよぶ。実際に測定される横軸（時間、距離）を深さに換算する際には、測定系の配置もしくは研磨面の傾きを考慮して、表面に垂直になるように横軸を距離換算する必要がある。

縦軸は、元素組成や化学組成を反映した測定された信号強度、あるいはその信号強度をソフトウェアを介して組成値等に換算した値で表される。

参考文献:[1] http://www.sasj.gr.jp/english_pamphlet.html

[2] TASSA-Vocabulary-0016t

執筆者：鈴木 峰晴 査読者：井上 雅彦

TASSA-Vocabulary-0018t

英用語：altered layer

和用語：変質層

定義：粒子衝撃によって化学状態又は物理的な構造が変質した表面の領域。

解説：一次粒子によるノックオンや衝突カスケードによる試料原子の移動により、又は照射誘起拡散や照射誘起表面偏析などによって生じる。物理的な構造変化としては、一般に、金属結合の場合には高密度の欠陥が導入され、共有結合やイオン結合の場合は非晶質化が生じることが多い。化合物の場合には、選択スパッタリングにより化学組成が変化する。また、入射粒子そのものが表面領域に

留まることも、組成変化の要因である。特に、入射粒子が酸素のように化学的に活性な場合には、入射粒子との化合物が形成される場合がある。酸素イオンを垂直入射に近い条件でシリコンに照射した場合のSiO₂層の形成がこれに当たる。

執筆者：本間 芳和 査読者：井上 雅彦

TASSA-Vocabulary-0019t

英用語：atomic mixing

和用語：アトミックミキシング

定義：入射粒子からのエネルギー移送により、表面領域において生じる試料原子の移動。

解説：入射粒子が固体原子との衝突により、固体原子の位置を動かすことをいう。入射粒子との衝突の結果、試料原子が試料のより内部へ移動する場合をノックオンという。この結果として生じる固体原子間の逐次的エネルギー移譲による拡散類似の現象がカスケードミキシングである。アトミックミキシングは、これら試料原子のあらゆる方向への移動を包括する概念である。

執筆者：本間 芳和 査読者：井上 雅彦

TASSA-Vocabulary-0020t

英用語：cascade mixing

和用語：カスケードミキシング

定義：試料表面付近において、減速している入射粒子から与えられたエネルギーによって、物質中の原子がランダムな方向に移動することで、拡散に類似した現象である。

解説：エネルギーを持った粒子の衝撃により生じる、固体中の原子間の逐次的なエネルギー移譲を衝突カスケードという。この衝突カスケードによって物質中の原子が玉突き的に動くことで、原子の移動方向は、拡散のように深さ方向に対称的である。アトミックミキシングと類似の概念であるが、アトミックミキシングは、一次粒子との直接の衝突による非対称な原子の移動も含む概念である。

SIMS でデルタ層を深さ方向分析すると、測定されたデルタ層の深さ方向分布は指数関数的な裾を引く。これはノックオン効果

が働いているためと解釈されていることが多いが、実際にはロックオン効果による非対称なアトミックミキシングがさほど大きくなくとも、デルタ層の深さ方向分布はカスケードミキシングだけで非対称となる。カスケードミキシングでは、試料内部のいかなる原子も浅い方向と深い方向に移動する確率は等しいのであるが、浅い方向に移動した原子はスパッタされるので、表面付近の濃度は無限に減衰していくために深さ方向分布は指数関数的な裾を引くのである。ただし、カスケードミキシングのみがミキシング過程のほとんどを占めるなら、測定された分布の中心が真のデルタ層の位置になる。実際には、非対称なアトミックミキシングの存在により、測定されたデルタ層の位置は、真のデルタ層の位置よりも浅い方向にシフトする。

執筆者：本間 芳和 査読者：井上 雅彦

TASSA-Vocabulary-0021t

英用語：dead time

和用語：不感時間

定義：パルス計測システムにおいて、これ以下のパルス間隔で到達するパルスは計測できないという時間。

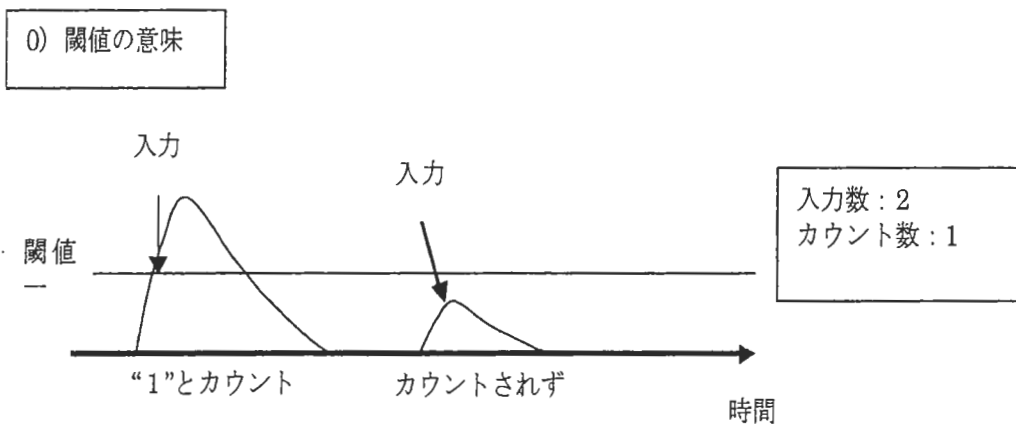
TASSA-Vocabulary-0022t

和用語：延長不感時間

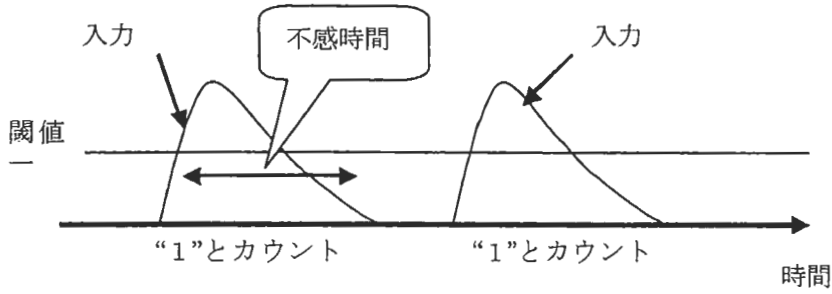
定義：直前のパルスに由来する不感時間内に次のパルスが入力した場合に、不感時間が延長される場合があるが、そのようなシステムの不感時間。

解説：パルス計測システムでは、信号が「一」入力され、その強度が決められた値(閾値)以上になると1と計測する。このようなシステムでは、次の信号が短い時間だけ隔てて信号が入力されると先に入力された信号と区別がつかなくなり、真の入力は「二」であるのに「一」と数えてしまうことがある。このように、2つの信号が或る時間を隔てて入力したときに、入力を「二」と数えることができるもっとも短い時間間隔のことを不感時間と呼ぶ。不感時間内に2つ目の信号が入力すると、3つ目の信号を、先の入力と区別して計測するには、より長く時間が経過した後でなければならない。すなわち、不感時間が長くなる。このような場合の不感時間を延長不感時間と呼ぶ。プローブ強度と信号強度が原理的に比例する系において、プローブ強度を変化させて出力強度を計測することで、不感時間を見積もることができる[1]。

執筆者：吉武 道子 査読者：後藤 敬典

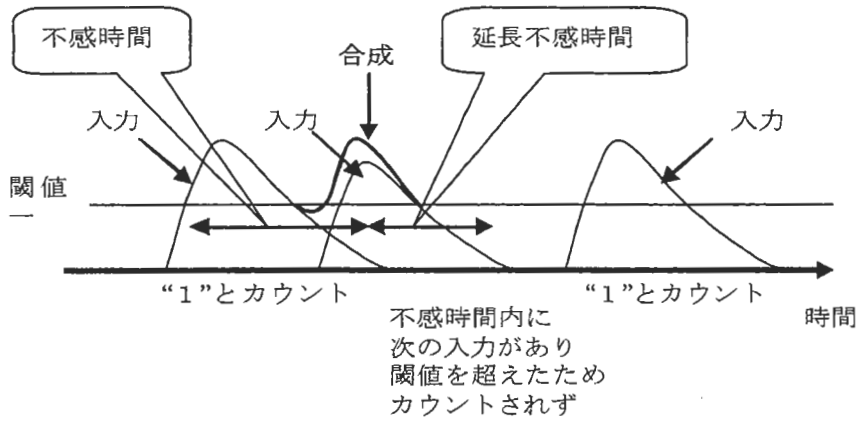


1) 2つの入力を区別できる場合



入力数 : 2
カウント数 : 2

2) 2つの入力を区別できない場合



入力数 : 3
カウント数 : 2