

## 表面化学分析に関わる用語解説 (TASSA のたまご)

### 第2回

標準化活動部会

#### TASSA-Vocabulary-023t

英用語 : secondary-ion yield

和用語 : 二次イオン収率

定義 : ある質量, エネルギー, 電荷, 入射角で入射した一次イオンの総数に対する, 試料からスパッタされた全二次イオン数の比。

解説 : イオンを固体に照射するとスパッタリング現象により固体を構成する原子が表面より放出される。これらの原子のうちいくらかはイオンとなっており, 一次イオン1個あたりに放出される二次イオン数を二次イオン収率と定義している。つまりスパッタ収率とイオン化率の積に相当する。スパッタ収率は一次イオンのイオン種, エネルギー, 入射角, 試料の種類などに依存し, またイオン化率は一次イオンのイオン種, エネルギー, 荷電状態, 試料の表面状態などに依存する。従って二次イオン収率はこれらすべての因子の影響を受ける。

試料室内の雰囲気もスパッタ収率とイオン化率の両者に影響を与える。例えば酸素雰囲気中では酸素分子の吸着に伴い陽性元素の二次イオン収率が增大することが知られている。逆にアルカリ金属などの陽性元素を表面に吸着させると陰性元素の二次イオン収率が增大する。このためSIMS分析では一次イオンとして $O_2^+$ イオンや $Cs^+$ イオンがよく用いられている。

SIMSにより定量分析する際には二次イオン収率は検出感度に影響するため大変重要となる。ところが二次イオン生成過程は複雑であり, これを理論的に予測することは現時点では大変難しい。このため実際の定量分析においては測定条件に応じて検量線法などの実験的な手法が用いられている。

執筆者 : 井上 雅彦 査読者 : 富田 充裕

#### TASSA-Vocabulary-024t

英用語 : degree of ionization

和用語 : イオン化率, イオン化係数 (非推奨)

定義 : イオンスパッタリングによって放出されたある化学種の全スパッタ粒子数に対する, その化学種のイオン数の比。

解説 : 二次イオン収率 (もしくはSIMS測定 of 検出感度) を決める重要な因子のひとつ。イオン化率はスパッタ粒子が表面から離脱する際に定まる。従って同一の一次イオン入射条件で同一の試料をスパッタする場合でも, 例えば残留ガスの吸着などにより表面の状態が異なればイオン化率は異なる。その変化は数桁におよぶ場合があり, これがSIMSにおける定量分析を難しいものになっている一因となっている。表面におけるイオン化過程の理論的なモデルとして, 電子昇位 (electron promotion) モデル [1], 電子トンネリング (electron tunneling) モデル [2], 結合切断 (bond breaking) モデル [3], 局所熱平衡プラズマ (local thermal equilibrium) モデル [4] などが提案されている。これらのモデルはそれぞれある特定の条件下で測定されたデータの傾向 (それぞれ, 一次イオンエネルギー, 試料の仕事関数, 表面の酸化状態, 測定元素のイオン化ポテンシャルの影響) を説明できるが, スパッタリングにおけるイオン化過程を一般的に論じるには至っていない。

参考文献 : [1] U. Fano and W. Lichten, Phys. Rev. Lett., **14**, 627 (1965).

[2] M. L. Yu, Nucl. Instr. & Meth., **B15**, 151 (1986).

[3] P. Williams, Surf. Sci., **90**, 588 (1979).

[4] C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, Science, **175**, 853 (1972).

執筆者 : 井上 雅彦 査読者 : 富田 充裕

TASSA-Vocabulary-028t

英用語: Auger electron

和用語: オージェ電子

定義: オージェ電子過程にて放出された電子。

参照: オージェ遷移

注1) オージェ電子は物体を通過するとき非弾性散乱によりエネルギーを失う。従って通常計測される散乱されなかったオージェ電子はこのピークから低エネルギー側に尾をひく非弾性散乱されたオージェ電子のバックグラウンドの上に乗っている。バックグラウンドはその他の要因によっても発生する。

注2) オージェ電子は物質中を通過するとき弾性散乱を受けて進行方向を曲げられることがある。

解説: 一般に原子の内殻が何らかの手段(電子、イオン、X線など電磁波)で励起された\*とする。即ち、例えばK殻の電子が励起されて原子外に放出されてしまいKの準位に空き(ホール)を生じたとする。するとこの原子は大変不安定で、すぐ上のL殻からこのホールを埋めて安定化しようとしてL殻の電子が落ちてくる。するとこの電子はK殻とL殻のエネルギー差に相当する‘エネルギー’を放出しなければならない(緩和; relaxation)。このエネルギーが近く(波動関数的に)の電子(L殻の電子とすると)にクーロン相互作用で伝達されたとすると、この電子は通常原子の外に放出されるが、この電子をKLLオージェ電子という。最初の緩和は光学的遷移則にしたがって起きるが、次のオージェ電子はこの法則に従わないと言われている。最初の緩和はその外にK-M間(少ない)、L-M間、L-N間(少ない)、M-N間、などいろいろな組み合わせが発生し、これに従って、KMM、LMM、LNN、などのオージェ電子が放出される。なお最初の緩和が同じ殻内で発生すると、LLM、MMN、MMM、などのオージェ電子も発生するが、この場合は特にコスター・クロニッヒ遷移(Koster-Kronig transition)と呼ぶ。最初のホールが緩和するときこのエネルギーが電磁波として放出されると、これは特性(characteristic) X線と呼ばれる。これを分析に応用したのが、電子線励起の場合をEPMA(electron probe microanalysis)、X線励起の場合蛍光(fluorescence) X線分光と呼ぶ。オージェ

電子と特性X線の放出は2者択一の過程であり、この確率を励起関数と言う。K殻についてはGe(原子番号32)が50%の境目で、それ以下の原子番号ではオージェ電子が優先的に、それ以上では特性X線の放射が多くなる[1]。いずれの励起においても、上位殻にそれぞれ2個と1個のホールを残す。このホールをうめる為にさらに上位の殻から電子が落ち込んで来て原子を安定にしようとする。このときも上に述べた2つの過程が幾つかの組み合わせで起こり複雑になる。これがオージェ電子スペクトルを複雑にしている一因であり未だにはっきりしていない。このような複雑な過程がある確率で発生することは唯一オージェの‘霧箱写真’に如実に示されている。他の分光手段では状況的にしか説明できない。

\*一般に原子外に放出される:電子で励起されると損失電子(loss-electrons)と呼ばれ低速(100keV以下)では特に分光法としては使われないが、透過電子顕微鏡ではHREELS(high resolution electron energy loss spectroscopy)として‘nm’領域の元素分析によく使われる様になった; X線の場合は光電子と呼ばれXPS(X-ray photoelectron spectroscopy)はこれを分析するので、スペクトルの形は比較的単純で解析が容易である; イオンの場合は研究例も少なく分析に使われたことはない。

参考文献: [1] Kenneth D. Sevier, "Low Energy Electron Spectroscopy", Wiley-Interscience (1972)

執筆者: 後藤 敬典 査読者: 吉武 道子

TASSA-Vocabulary-029t

英用語: Auger electron spectrum

和用語: オージェ電子スペクトル

定義: オージェ電子の強度を電子の運動エネルギーの関数としてプロットしたもので、通常、検出した電子のエネルギー分布の一部である。

注1) 入射(1次)電子で試料を励起すると、検出される電子のエネルギー分布は、普通0 eVから2500 eVの範囲に分布するが、その中にオージェ電子、背面散乱(1次)電子、と2次電子が含まれる。この全体の分布を往々にしてオージェスペクトルと呼んでいる。

注2) オージェスペクトルは直接スペクトルあるいは微分スペクトルのいずれかで示される。

解説: オージェ電子強度は一般に強度として紙、P C、ディスクなどに記録されこれをスペクトルと呼んでいる。英語名は単数はスペクトラム (spectrum) で複数はスペクトラ (spectra) と区別されているが、日本語では区別していない。通常運動エネルギー (横軸) の関数としてスペクトル強度を示すが、縦軸は通常任意単位で示される。運動エネルギーは実際に電子が飛行しているときの速度 (あるいは運動量) から計算される量であるが、現代のところ仕事関数あるいは接触電位差の計測を行って測定を実行することは行われておらず、プロットするときの原点 (真空のエネルギー準位を '0' とする) が定まらず、おおよそ  $\pm 0.5$  eV の不確かさを含んでいると見るのが妥当であろう。オージェ電子専用の分光器は一般にエネルギー分解能が、0.3 - 0.6%、と低いこともあり、ハンドブックなどでも 0.5 eV 位の表示しかされてない。よく対比される X P S はこれに比べ、0.01% が普通であるが、これは基準を特定の物質 (金、銀、銅、ニッケルなど) の損失電子のフェルミ端 (もっとも高い運動エネルギーだが強度は小さく検出し難い) に取っているから定義がしやすいことと、スペクトルが単純なことから '殻' の電子の結合エネルギーの変化による結合状態を見るのが大きな目的になっているからである。A E S と X P S を兼ね備えた装置 (C H A ; 減速レンズ付き半球型) ではエネルギーの分解能は、いずれの計測においても、同じ条件に設定すれば同じエネルギー分解能が得られる。ここで絶対的な標準スペクトルが待望されているが、仕事関数と透過率の補正が残っている。なお、通常のスペクトルの範囲でも電子の速度は既に光速に比べて無視できず相対論効果 (電場と直角方向の速度成分に対して) が効いてきて、一般にエネルギーの二乗に比例するが、1000 eV の電子に対して、エネルギーは C M A では 0.42 eV、C H A では 0.98 eV だけ低い方にずれる。一方、強度の方は 0 - 2000 eV のエネルギー範囲に対して -2% 位で通常の分析には影響はない。C H A 型のパスエネルギー (下に述べる) が 100 eV 以下に設定されている一つの理由かもしれない。

スペクトルの表示形式には直接型と微分型がある。直接型では、エネルギー分散型の分光器

では分散した電子流の強度 (エネルギー分布) を直接出力するのでこの呼び方がある。これにはエネルギーに比例してエネルギー窓 ( $\Delta E$ ) が増加する E N (E) 型のものでエネルギー窓が一定の N (E) 型があり、前者は通常の減速 (加速も含めて) レンズを有しないエネルギーおよび運動量 (磁場型) 分散型の分光器である。E N (E) のスペクトルから N (E) を得るのに E N (E) を E で割り算するだけで求められる領域は、分光器のそのエネルギーでの窓幅がスペクトルの真のエネルギー幅に比べて十分小さい時であり、逆の場合はたとえ E N (E) のモードで取得したものでそのスペクトル強度はすでに N (E) である。両者の比が数分の 1 から数倍の領域は 1 次応答 (フィルター) で近似できる。後者のエネルギー窓が一定の N (E) 型の分光器では N (E) は減 (加) 速レンズを分散型分光器と試料の間に入れて、分光器に一定 (分光器に対して) のエネルギー (constant pass energy; 5 - 100 eV) の電子を通すもので得られ、エネルギー分解能はこの分散型分光器のそれで決まり一般に運動エネルギーに関係なく 0.1 eV が容易に得られる。なお最近では分光器として使われることは希になったが、阻止 (逆) 電位 (retarding potential) 型の 4 (3) 枚メッシュ型の 'L E E D - A u g e r' 型では出力は、積分型の特長となるので、電子的に変調をかけてその交流成分 (1 次) を取り出せば N (E) が得られ、また 2 次の成分を取り出せば微分型のスペクトルがえられる。

微分型のスペクトルはオージェスペクトルを見るうえでもっとも厄介なバックグラウンドを見かけ上簡単に除いてくれるので依頼分析などでは好んで使われる。阻止電位型では上に述べたようにして得られるが、分散型の分光器では得られた N (E) あるいは E N (E) 型のスペクトルを、最近では、計算機 (P C) の微分アルゴリズムでデジタル的に微分する。パラメーターで実効的エネルギー幅  $\Delta E$  を決めるが、このパラメーターの選びかたで直線性や信号対雑音比 (S/N) が決まるので、測定したスペクトルを見て決めるがよくおおよそ 2 - 5 eV p-p が実際的である。黎明期には、エネルギー掃引に交流を重畳して、検出された信号に含まれる交流成分を位相敏感検出器 (phase sensitive detector, synchronous detector, Lock-in Amp.) で

アナログ的に検出した例もある。いずれにしてもオージェ電子分光法が一般的になるきっかけは、それ以前より使われていたESR(電子スピン共鳴分析法)の微分スペクトルを電子分光にも応用したところにあり、一つの発明であろう。

執筆者:後藤 敬典 査読者:吉武 道子

#### TASSA-Vocabulary-030t

英用語: Auger electron yield

和用語: オージェ電子収率(利得)

定義: ある原子の内殻に空孔(ホール)が発生した時これがオージェ遷移過程で緩和する確率。

解説: 原子の内殻に空孔ができると、この状態は大変不安定であるので、この上の殻から電子がこの空孔に落ちてくる。すると電子は両殻のエネルギー差に相当する‘エネルギー’を放出する。これが他の電子にクーロン相互作用で与えられてその電子が放出されればオージェ電子と呼ばれ、電磁波として放射されれば特性X線と呼ばれる。内殻の空孔はこれらのどちらかに2者択一で緩和される。この時オージェ電子が放出される確率を、オージェ電子収率(利得)と言う。K殻については原子番号32のGeあたりが50%でそれ以下ではオージェ電子の利得が大きく、これ以上の原子ではX線の放射(蛍光利得; fluorescence yield)が大きくなる(近似的に原子番号の4乗に比例)。しかしこのような特性を求めることは実験的にも理論的(非相対論的あるいは相対論的)にも大変難しいことは想像できるし報告例も少ない。実験的に求めるには、特性X線とオージェ電子の絶対強度を求める事が一番だが、両者の計測を同じ感度でできれば可能と思われる。しかしながら、電子と電磁波という異質のものの利得(量子的カウント)を比較することは技術的に難しい。古い話だが、P. オージェの「霧箱」による実験(乾板立体写真)ではすべて(オージェ電子、光電子、特性X線)の過程が目で確認でき疑いの余地のない結果が得られ、彼が得た特性は今でも一つの標準となっている。もっとも「霧箱」ではX線は軌跡として写真に写らないので、“何も写っていない”と言うことでX線の放射を知るのである。

執筆者:後藤 敬典 査読者:一村 信吾

#### TASSA-Vocabulary-031t

英用語: Auger neutralization

和用語: オージェ中和

定義: 表面のイオンと電子が関与する過程で、固体側の伝導帯から電子がトンネルして、表面に入射してきたイオンを中性化したとき表面原子から電子が放出される現象である。  
(注) 原子から放出された電子はふつう真空中に放出される。

解説: 通常のオージェ遷移は単一の原子の中で起こるが、オージェ中和(中性化)ではイオンが関与する。即ち、オージェ過程における最初の殻の励起が表面に近付いてきたイオンですでに起こっており、これは不安定な状態にあるので‘ホール’(イオンの元)を電子で埋めて安定化(中和)を求めている。

イオンが真空中に浮かんでいる間はそのままであるが、表面に近づいてくるとお互いの波動関数が重なって来る。すると固体表面から電子(伝導帯の)が‘トンネル’でこのホールに落ち込みイオンを中和し中性化する。この時ホールと伝導帯(元の電子が存在していたエネルギー準位)とのエネルギー差に相当するエネルギーが伝導帯の電子に‘トンネル’して移る。この電子のエネルギーが十分大きく真空中に放出されると低速電子分光法により検出される。これは最表面にしか感度がないので、真の表面分析法であるが、イオン種に限界がある事やスペクトルが他の分析法のように特徴的ではなくブロードなこと、またエネルギーが数電子ボルトと通常の技術では検出が困難なことなどから元素を特定するには一般的ではない。

執筆者:後藤 敬典 査読者:一村 信吾

#### TASSA-Vocabulary-032t

英用語: fluorescence

和用語: 蛍光

定義: 光を入射することにより形成されたある準位の空孔に対して、それより浅い準位から一定の法則に従って電子が遷移する際に発生する光子。光子のエネルギーがX線領域に入っている場合、この光子を蛍光X線と呼ぶ。

解説: 本来、蛍光とは、光で励起される寿命の短いルミネセンス(luminescence)の慣習的な総称であ

る。より厳密な表現では、ある電子状態の系を光によって励起した場合、その緩和過程で光子が放出される事を光ルミネセンスと呼び、その減衰寿命の短いもの(通常 $10^{-9}$ sec以下)を蛍光、それより長いものをりん光(phosphorescence)と呼ぶ。特に有機分子のルミネセンスでは、スピン多重度が励起前と発光時とで変わらない場合を蛍光、変わっている場合をりん光と呼ぶ。

狭義の蛍光で、励起光のエネルギーが特定の内殻準位の電子を励起したとき、選択則にしたがってそれより浅い準位の電子が緩和する(遷移する)時に放出された光子を、多くの場合X線領域に入るエネルギーを有していることから蛍光X線(fluorescent X-rays)と呼ぶ。内殻準位の励起が光以外(電子、イオン、内殻捕獲等)でなされる場合、緩和過程で放出される光子は特性X線(characteristic X-rays、固有X線とも呼ぶ)と呼ばれることが多い。すなわち、蛍光X線は特性X線の別称であり、本質的に同じものである。

執筆者：福島 整 査読者：小島 勇夫

#### TASSA-Vocabulary-033t

英用語：fluorescence yield

和用語：蛍光収率

定義：ある準位の空孔における、蛍光放出過程による緩和の確率。蛍光X線では、ある内殻準位空孔における蛍光X線放出過程による緩和確率。

解説：ある物質が吸収した光子(光量子)数と蛍光として放出した光量子数の比を、蛍光量子収率(fluorescence quantum yield)と呼ぶ。これはすなわち、励起光子1個に対する蛍光放出過程の確率である。

蛍光X線における蛍光収率はこの概念を基にしているが、入射光子1個ではなく、入射光子によって生成された内殻空孔1個に対する蛍光X線放出過程による総ての光子数総和として与えられる。この場合、カスケード的に生ずる緩和は含まれない。例えば1s軌道(K殻)に空孔が1つ生じた時に生成する蛍光X線は、 $L_{II,III}$ 、 $M_{II,III}$ 等からの緩和によって生ずる $K\alpha$ や $K\beta$ 等があるが、これらを総じてK系列と呼ぶ。通常、蛍光収率はこの系列によっ

て定義されるのが普通であり、K殻に空孔が生じたときに生成される全K系列光子数を空孔1つあたりに換算したものを、K系列(K殻)の蛍光収率と定義する。記号としては $\omega$ が良く用いられ、K系列の蛍光収率を $\omega_K$ と記述することが多い。

蛍光収率には原子番号依存性があり、例えばK系列であると原子番号をZ、定数をCとして、 $\omega_K = Z^4 / (Z^4 + C)$ という関係があることが知られている。ここでCは原子番号に依存した定数であり、 $C = 1.06 \times 10^6$  ( $18 < Z \leq 50$ )、 $0.99 \times 10^6$  ( $10 < Z \leq 18$ )、 $0.75 \times 10^6$  ( $2 < Z \leq 10$ )である[1]。また、蛍光収率は準位が浅くなるほど小さくなる傾向があり、L殻ではK殻に対して約1桁小さな値となる。

参考文献：[1] 鎌田仁「分析化学」第II巻 コロナ社 p.408 (1977)

執筆者：福島 整 査読者：小島 勇夫

#### TASSA-Vocabulary-034t

英用語：secondary-ion mass spectrometry SIMS

和用語：二次イオン質量分析法 SIMS

定義：エネルギーを持つイオンの衝撃によって放出される二次イオンについて、質量対電荷比及び存在度を質量分析計により計測する手法。

参照：ダイナミックSIMS, スタティックSIMS

解説：SIMSは最も高感度な固体表面分析法の一つとみなされているが、一次イオンとして用いられるのは数100 eVから~30 keV程度に加速した $O_2^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Ga^+$ 等であり、通常、慣用的に、測定中に物質表面が連続的に削られるダイナミック型と、表面が本質的に損傷を受けないように、測定中の面ドーズ量を $10^{16}$ イオン数/ $m^2$ 未満とするスタティック型に分類される。質量分析器としては、磁場型質量分析器、四重極型質量分析器および飛行時間型(TOF:Time of Flight)質量分析器が用いられる。近年の超高真空技術やコンピュータ技術の発展に伴う装置の進歩により、精度が高く、かつ再現性のある情報が得られるようになってきており、イオンと固体との相互作用に関する理解も大きく進展してきた。SIMSで得られる主な情報としては(1)マススペクトル、(2)デプスプロファイル、(3)二次イオン像などである。

SIMSでは微細に絞った一次イオンビームを用い、表面から脱出した二次イオンの高感度計測を行うため、表面分析、局所分析、微量分析が可能な手法であるが、本質的に破壊分析法であること、二次イオン強度がさまざまな測定条件に大きく依存することが現象の理解を難しくしている。SIMSの一般的な特徴は次の表のようにまとめることができる。

表 SIMSの特徴の一覧表

#### 長所

- (1) 高感度である。
- (2) 深さ方向分析ができる。
- (3) 水素からウランまで全元素の分析ができる。
- (4) 二次元(三次元)元素分布を得ることができる。
- (5) 同位体分析ができる。

#### S-SIMSで強調されるべき長所

- (6) 表面化学構造情報を得ることができる。
- (7) 表面第一層の情報を得ることができる。
- (8) 化合物の直接同定、分子量・重合度の決定が可能。
- (9) 単原子スケールの深さ方向分解能で深さ方向分布測定が可能。

#### 短所

- (1) 破壊分析である。
- (2) マトリックス効果のため定量分析が複雑である。
- (3) 二次イオン発生の機構に関する知見が不十分。
- (4) 電子をプローブとする分析法に比べ面分解能が劣る。

執筆者：工藤正博 査読者：林 俊一

TASSA-Vocabulary-035t

英用語：dynamic SIMS

和用語：ダイナミックSIMS

定義：二次イオン質量分析法SIMSにおいて、物質の表面を十分に速い速度でスパッタするため、もとの表面が分析中に損傷を受けている可能性がある場合。

参照：ダイナミックSIMS, スタティックSIMS

解説：SIMSで測定中の面ドーズ量が $10^{16}$ イオン数/ $\text{m}^2$ より大きい場合を特にダイナミックSIMS（以下D-SIMSと記す）と呼ぶ。D-SIMSでは、 $\text{O}_2^+$ 一次イオンを用いる場合は正の二次イオンが、また $\text{Cs}^+$ の場合は負の二次イオン検出が行われることが多いが、一次イオン電流密度としては $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上、加速エネルギーとしては、深さ方向分解能を特に上げる場合を除いて $10 \text{ keV}$ 前後が用いられる。この場合、スパッタ速度は数 $\text{nm}$ ～数 $10 \text{ nm}/\text{sec}$ となることが多い。

SIMSにおける二次イオン強度は、一次イオンに $\text{O}_2^+$ 、 $\text{Cs}^+$ を用いた場合、検出元素により最大5～6桁ほどの差がある。また、同一の元素についても、一次イオンの種類やエネルギーなどの測定条件に大きく依存するのみならず、母材の種類によっても、3桁程度の感度の変化が生じる。このことは「マトリックス効果」と呼ばれており、D-SIMSの定量を困難にしている最も大きな要因である。

D-SIMSで得られる情報として最も重要なものはデプスプロファイルである。多くの元素についてppmからpptに及ぶ検出感度をもち、半導体中の微量ドーパントの深さ方向分布測定に広く応用されている。

デプスプロファイルにおける横軸の測定深さの較正には、段差膜厚計や表面形状測定計等を用いて得られる実測データが、また縦軸の濃度に関しては、各元素の二次イオン収率がマトリックス効果により数桁程度の変化を示すので、通常は適当な標準試料を用いて、マトリックス毎の元素の相対感度係数(RSF:Relative Sensitivity Factor:  $\text{atoms}/\text{cm}^3$ )を決定し、定量的な評価を行う。

デプスプロファイル測定においては、(1) 検出下限をできるだけ低くして高感度測定を行う、(2) 深さ分解能のよい測定を行うなどが重要である。前者のためには、クレーター効果、メモリー効果、残留ガス効果などを極力排除した上で、①高質量分解能測定②妨害イオンのないイオン種を用いる、③二次イオンエネルギー分布の差を利用したオフセット電位法を用いる等の工夫が必要である。また、後者については、①表面原子のノックオン(knock-on: 表面に存在する原子が固体内部

にたたき込まれること)と原子混合 (atomic-mixing)効果を最小にするために低い加速エネルギーの一次イオンを用いる、②不均一スパッタリング(選択スパッタリング、表面凹凸の成長)やイオン照射誘起拡散を抑制することのできる実験条件を選ぶ、などの工夫が必要である。

近年マイクロデバイスの極浅化に伴って表面極浅領域のデプスプロファイル測定の必要が高まっている。現在では1 keV以下(～250 eV)のイオンビームで、実用的な二次イオン強度を得ることができる高電流密度の一次イオン銃の開発(浮遊電圧型低エネルギーイオン銃)が実現し、実用に供せられている。これにより、Si中の極薄B層、As層の評価においては、一次イオンのエネルギー、入射角度、酸素吹き付け等の諸条件を最適に選択することにより、高い精度でドーパント分布を評価することが可能になってきている。

執筆者:工藤 正博 査読者:林 俊一

TASSA-Vocabulary-036t

英用語: static SIMS

和用語: スタティック SIMS

定義: SIMSにおいて、物質の表面を十分に遅い速度でスパッタするため、もとの表面が分析中にほとんど損傷を受けていないとみなせる場合。

参照: ダイナミック SIMS

解説: SIMSにおいて測定中の面ドーズ量が $10^{16}$ イオン数/ $m^2$ 未満で、表面の化学構造情報を得ることのできる測定モードを特にスタティック SIMS (以下S-SIMSと記す)と呼ぶ。一般的には表面 $1 m^2$ には約 $10^{23}$ 個の原子が存在すると考えることができるが、スパッタリング率を1とすると、S-SIMS条件では表面の1%以下の原子をスパッタアウトしたに過ぎず、このことはS-SIMSでは表面の1(～2)原子層のみからの情報を得ていることになり、表面に非常に敏感であることを示している。同時に、検出される二次イオンは、それ以前のビーム照射ではダメージを受けていない表面から放出されていると考えることができ、実質的には「非破壊的に」表面化学構造情報が得られることを意味している。スタティック限界と呼ばれるS-SIMSのイオン照射量の上限は試料の材

質と分析する分子のフラグメントサイズの両方に依存する。

S-SIMSで用いられる情報としては(1)高質量分解能マススペクトル、(2)高分解能二次イオン像、(3)デプスプロファイルをあげることができる。

S-SIMSのマススペクトルは、注目原子に隣接した、いわゆるミクロな化学結合情報しか与えないXPSスペクトルに比較して、よりマクロな化学構造に関する知見を与える。すなわち、分子に固有な、特徴あるフラグメントパターンを示し、これを一種の”指紋”のように捉えて分子の同定に用いることができる。また、多くの材料について、有機マススペクトロメトリーで得られている豊富なマススペクトルデータとの対比も可能であり、典型的な化合物の同定は比較的容易に行うことができる。

1980年代後半からは、飛行時間型(TOF:Time of Flight)質量分析計の飛躍的な発展により、高い感度、空間分解能、質量分解能で、広い質量範囲を同時計測可能となり、従来は、有機物表面の解析に限られていたS-SIMSの測定対象も、半導体やセラミックス材料などへの応用に広がった。

TOF-SIMSの特徴を長所と短所に分けて表に示す。表中の長所は、主としてTOF型質量分析計自身の長所である、(1)イオン透過率が大きく高感度であること、(2)分析可能な質量範囲が広いこと、(3)高い質量分解能(M/dM～10,000)が得られること、(4)多元素同時測定が可能であることなどに起因している。

表 TOF-SIMSの特徴

TOF-SIMSの長所

- 1) 質量分解能が高い ; M/dM～10000
- 2) 質量範囲が広い ; ～10000 amu
- 3) 透過率が高い ; ～80%
- 4) 質量精度が高い ; ～10 ppm
- 5) 多元素同時分析が可能 ; 全質量の同時検出。
- 6) イオンドーズダメージが低い; 高い透過率と一次イオンのパルス化により試料損傷が少ない。
- 7) イメージングが容易 ; サブミクロンGa一次イ

オンでケミカルイメージングが可能。

- 8) 絶縁物が容易；一次イオンのパルス化によるチャージアップ減少とパルス状電子ビーム照射による。
- 9) SNMS への展開が可能；レーザーポストイオン化法との組み合わせが容易。

#### TOF-SIMS の問題点

- 1) 定量分析；二次イオン発生の機構に関する知見が不十分。
- 2) 検出感度；バルク分析時の検出感度は D-SIMS と比較して劣る。
- 3) 深さ方向分析；パルス化した一次イオンの照射による低スパッタ速度のため、一次イオンビームの連続ビームとしての使用やデュアルビーム化等の工夫が必要。

執筆：工藤 正博 査読：林 俊一

#### TASSA-Vocabulary-037t

英用語：relative elemental sensitivity factor

和用語：元素相対感度係数

定義：試料中に存在する元素の原子濃度を求めるために使われる、元素の質量ピークの測定強度をマトリックスを構成する原子由来の質量ピークの測定強度で割った値に乘ずる係数。

元素相対感度係数は、同位体相対感度係数を検出する同位体イオンの同位体存在比で割ることで得られる。

解説：SIMS において、元素毎のイオン化率に大きな差が存在する。元素相対感度を用いた定量化が非常に重要であるが、元素相対感度係数がマトリックス効果を受けることを考慮する必要があるのである。

執筆：林 俊一 査読：本間 芳和

#### TASSA-Vocabulary-038t

英用語：relative isotopic sensitivity factor

和用語：同位体相対感度係数

定義：試料中に存在する元素の同位体の原子濃度を求める際に、元素の同位体の測定強度をマトリックスを構成する原子由来のイオンの測定強度で割った値に乘ずる係数。

解説：特定の同位体を既知ドーズ量イオン注入した試料を標準物質として、SIMSで測定した同位体イ

オン強度の深さ方向分布の積分値から求めた相対感度係数が同位体相対感度係数である。SIMS で得られるのは、一般的に個々の質量数を持つ同位体の信号強度であるから、同位体相対感度係数を求めた後、天然同位対比を用いて、試料中の注目元素の総量を決定するのが一般的である。

一方、元素濃度を化学分析等で定量した均一ドープ試料を標準物質として、SIMS で測定した特定同位体のイオン強度から求めた相対感度係数は元素相対感度係数である。

執筆：林 俊一 査読：本間 芳和

#### TASSA-Vocabulary-039t

英用語：matrix effect

和用語：マトリックス効果

定義：化学的又は物理的環境の変化から生じた試料中の元素に関するスペクトル強度又は化学シフト等のスペクトル情報の変化。

環境変化の例としては、異なる試料形態(例えば、薄膜、クラスター、繊維組織、ナノ構造)、酸化などのマトリックスの化学状態変化、非晶質と結晶、マトリックスの種類の変化、他の物理相又は化学種に近接した状態などがある。

解説：二次イオンのマトリックス効果は、存在する化学状態が大きく変化すると、2桁程度変化する場合も多い。定量化の妨害となる可能性が高いので、深さ方向に化学状態が変化する試料の測定には事前に十分な検討を行う必要がある。

執筆：林 俊一 査読：本間 芳和

#### TASSA-Vocabulary-040t

英用語：Auger parameter

和用語：オージェパラメータ

定義：Wagner [1] によって導入されたもので、XPS で得られるスペクトルに対して次の式によって定義される  $\alpha$ 。

$$\alpha = K(z) - E_k(z)$$

ここで、 $K(z)$ ：元素  $z$  の最も強度の強いオージェピークの運動エネルギー、 $E_k(z)$ ：元素  $z$  の最も強度の強い光電子ピークの運動エネルギー。なお、 $K(z)$  と  $E_k(z)$  は同じエネルギーの励起 X 線で測定されたものである。

解説：XPS のスペクトルには、光電子ピーク以外に



Indium, In Atomic Number 49

Compound	3d <sub>5/2</sub>	M <sub>2</sub> N <sub>2s</sub> N <sub>4s</sub>	$\alpha + h\nu$
In	443.6	410.6	854.2
In	444.0	410.6	854.6
In	443.6	410.9	854.5
InTe	444.1	409.4	853.5
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	444.3	409.1	853.4
InSe	444.8	408.2	853.0
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	444.6	408.5	853.1
InS	444.3	408.5	852.8
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	444.5	407.5	852.0
InI <sub>3</sub>	445.6	406.0	851.6
InBr <sub>3</sub>	445.8	405.0	850.8
InCl	444.6	405.9	850.5
InCl <sub>3</sub>	445.8	404.8	850.6
In <sub>2</sub> O	444.1	407.0	851.1
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	444.7	406.9	851.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	444.1	406.6	850.7
In ox	445.3	406.4	851.7
In(OH) <sub>3</sub>	444.8	405.2	850.0
InF <sub>3</sub>	445.8	404.2	850.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> InF <sub>6</sub>	445.4	404.3	849.7

図1 オージェパラメータ

X線励起のオージェピークも現れる。オージェパラメータは、光電子ピークとオージェピークの両方を用いて元素の化学状態を推定する際に用いられる。XPSにおいては  $h\nu = E_k(z) + E_b(z)$  が成立する（ここでは表面の仕事関数  $\Phi$  は無視）ので上式の両辺にこの式を加えると、 $\alpha + h\nu = K(z) - E_k(z) + E_k(z) + E_b(z) = K(z) + E_b(z) = \alpha'$  となる。この  $\alpha'$  を修正オージェパラメータ (Modified Auger parameter) と呼び、オージェパラメータ  $\alpha$  よりよく使われている。例えば、絶縁体の分析において、チャージアップが生じる。この場合、 $K(z)$  は  $-\Delta E$  だけシフトし、 $E_b(z)$  は  $+\Delta E$  だけシフトするのでチャージアップの影響を受けないことになる。従って、修正オージェパラメータは多くの化合物について測定されているので [2,3,4]、その値を用いることで絶縁物であっても化学状態を推定することが出来る。例として図1にIn化合物の修正オージェパラメータ ( $\alpha + h\nu$ ) を示す [2]。元素によっては、光電子ピークよりもオージェピークのほうが大きい化学シフトを示し、その場合もオージェパラメータは有効である（例：ZnとZnO [5]）。なお、オージェパラメータの化学シフトは、内殻ホールの生成によりイオン化された元素の緩和エネルギーの違いに対応しており [1]、緩和エネルギーを評価する目的にも用いられる。

参考文献：[1] C. D. Wagner, Farad. Discuss. Chem. Soc. 60,291(1975).

[2] J. F. Moulder et al. "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy" Phys. Electronics, Minnesota, 1992.

[3] N. Ikeo et al. "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy", JEOL, Akishima, 1991.

[4] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis, vol. 1- Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, p.244, 1990.

[5] G. Deroubaix, P. Marcus, Surf. Interf. Anal., 18,39(1992).

執筆者：福田 安生 査読者：名越 正泰

## TASSA-Vocabulary-04It

英用語：X-ray photoelectron spectroscopy, XPS

和用語：X線光電子分光法

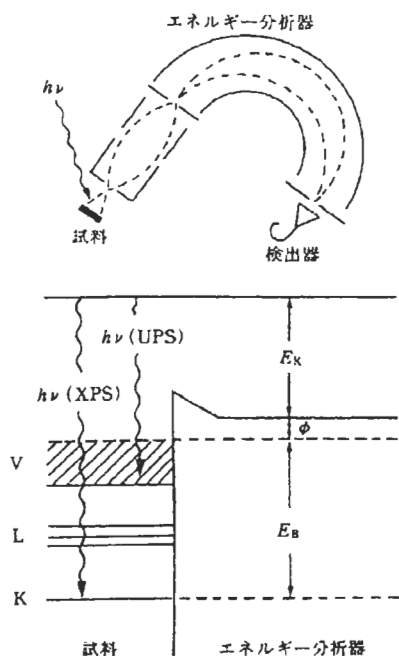
定義：X線を試料表面に照射し、試料から放出される内殻電子エネルギー準位からの光電子を電子エネルギー分析器で分析し、スペクトルピークから束縛エネルギーを求め、この束縛エネルギーから元素及びその化学状態を推定する分光法。オージェ電子も検出することができる。

解説：束縛エネルギー ( $E_b$ ) は次式で求められる。

$E_b = h\nu - E_k - \Phi$ 、ここで、 $h\nu$ : X線のエネルギー、 $E_k$ : 測定した光電子の運動エネルギー、 $\Phi$ : 分光器の仕事関数。XPS測定におけるエネルギー模式図を図1に示す [1]。X線源として通常Al K $\alpha$ 線 ( $h\nu = 1486.6$  eV) やMg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV) が使用されており、最近では高分解能スペクトルを得るために単色化したAl K $\alpha$ 線を使用する装置が増えている。また、分析深さを変化させるためTi, AgまたはZr等の特性X線源を用いたり、放射光源を用いる場合もある。

測定する光電子の運動エネルギーは千数百eV以下であり、これらの電子の固体中での非弾性散乱平均自由行程は2-3nm以下なので、XPSは試料の極表面を分析することになる。XPSによる表面元素の定量分析の精度はEPMAほどは良くないが現在精度向上の努力が続いている。

ある元素の化学状態が変化すると(電子状態



XPS測定におけるエネルギー模式図。

図1 XPS

が変化すると) 束縛エネルギーも変化する。この束縛エネルギーの変化をケミカルシフトと呼ぶ。これまでに膨大な化合物のケミカルシフトの値がテーブルになっており [2,3,4]、これらのデータと測定した束縛エネルギーを比較することにより化学状態を推定することができる。しかし、単純に測定値とテーブル値の比較を行うと誤った結論に達することもあるので注意が必要である。

束縛エネルギーは上式で示したようにフェルミレベルを基準としている。そのため、金属などのフェルミ端がはっきりしている物質ではアナライザーとの導通をとることにより正確な束縛エネルギーを求めることができる。しかし、絶縁体のように導通のない物質では、光電子の放出により試料表面が正に帯電し、光電子ピークが低運動エネルギー側にシフトし、束縛エネルギーは高くなる。この効果をチャージアップといい、単色化されたX線源では正常な測定ができなくなる場合がある。このような場合は低エネルギーの電子やイオンを試料表面に照射し、帯電を中和する必要がある。しかし、完全な帯電中和はできないため、正しい束縛エネルギーを求めるためには帯電補正を行う必要がある。帯電補正の方法には汚染炭化水素化合物(空気に試料が

触れると必ず試料表面に存在する)のC1sピークの束縛エネルギーを用いる方法や、試料にわずかな金を蒸着する方法または内部標準を用いる方法等が提案されている。

光電子ピークやオージェピークのほかにサテライトピーク(前二者以外のピークの総称)も検出される。サテライトピークにはそれぞれ物理的起源があるので、それらを検討することによりその物質の化学(電子)状態を知ることができる [1]。

深さ方向に濃度分布のある試料や多層膜試料の場合、表面からイオンガンで試料表面を原子サイズで剥離することにより深さ方向の元素分布を知ることができる。ただし、イオン照射による試料の損傷や選択スパッタリングの生じることもあるため、化合物の深さ方向分布を測定する際には注意を要する。

XPS分析で微小部を分析する方法には照射X線を絞る方法と電子レンズにより放出された光電子の取り込みを視野制限する方法がある。近年、XPSによる微小部の分析技術も向上してきて、ミクロンオーダーの分析や元素や化合物のマッピングが可能になってきた。

- 参考文献: [1] 大西、堀池、吉原編:「固体表面分析 I」、2.2 X線光電子分光法(福田安生)、講談社サイエンティフィック、pp.65-75、1995。  
 [2] J. F. Moulder et al. "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy" Phys. Electronics, Minnesota, 1992.  
 [3] N. Ikeo et al. "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy", JEOL, Akishima, 1991.  
 [4] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis, vol. 1- Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, 1990.

執筆者: 福田 安生 査読者: 堂前 和彦

TASSA-Vocabulary-042t

英用語: Ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS

和用語: 紫外光電子分光法

定義: 単色化された紫外線を試料表面に照射し、試料から放出される光電子を電子エネルギー分析器で分析し、光電子強度をエネルギーの関数とし

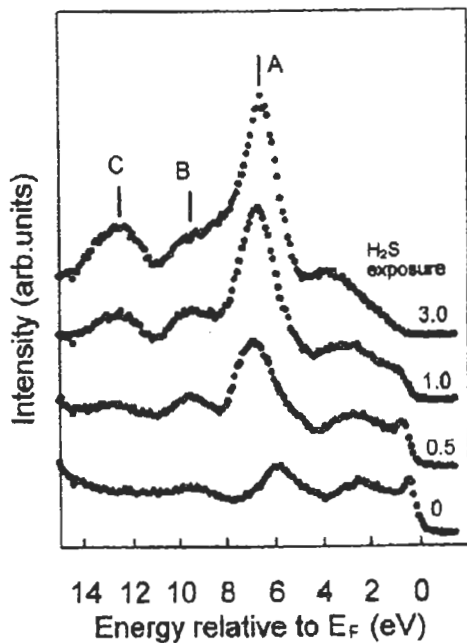


図1 UPS

て求めることにより、主として価電子帯の電子状態を調べる分光法。

解説：通常、実験室での紫外線源としてHeI(21.2 eV)、HeII(40.8 eV)など希ガスの放電による共鳴線を用いる。最近では連続波長をもつ放射光を分光して紫外線源として用いることが多い。UPSで得られるスペクトルは価電子帯の状態密度(Density of States; DOS)の情報を含んでおり[1]、エネルギー分解能が高いため[1]、表面の電子状態を詳しく調べる目的に用いられる。特に単結晶表面試料においては、角度分解(光電子の検出角を変化させる)スペクトルを測定することにより固体表面の詳しい電子状態(バンド構造)を調べることが出来る[1]。又、表面に吸着した分子の分子軌道に対応したピークを検出することが出来るので、分子の吸着状態の研究にも用いられる[1]。例として、InP(001)-(2x4)表面に吸着したH<sub>2</sub>S分子のUPSスペクトルを図1に示す[2]。ピークA、B、CはH<sub>2</sub>S分子軌道の2b<sub>1</sub>(Sの対電子軌道)、5a<sub>1</sub>(Sの対電子と2p軌道との混合軌道)、2b<sub>2</sub>(S-H間のπ軌道)に対応する。ここで2b<sub>2</sub>ピークの束縛エネルギーが気体H<sub>2</sub>S分子のそれより大きくなっていったことから2b<sub>2</sub>軌道が表面と相互作用をしていると推測される。

放射光は偏極光であるのでこの性質を利用して吸着分子の幾何学構造を決めることも出来る[1]。また、UPSはスペクトルの低運動エネルギー

側のカットオフを用いて、原子・分子の吸着などによる表面の仕事関数の変化を調べることもにも利用される[1]。

参考文献：[1] S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy", Springer-Verlag, 1994.

[2] M. Shimomura, P. J. Moller, N. Sanada, Y. Fukuda, Appl. Surf. Sci., 121/122, 237-240 (1997).

執筆者：福田 安生 査読者：名越 正泰

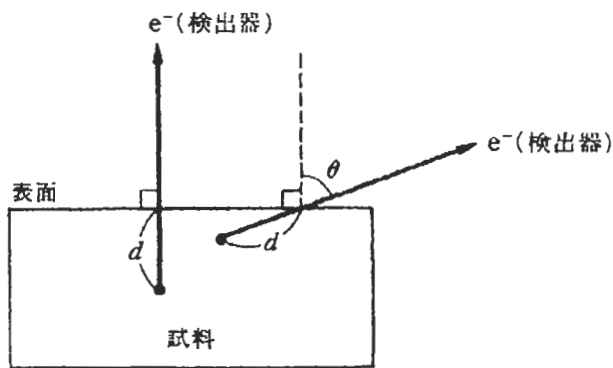
TASSA-Vocabulary-043t

英語語：Angle-resolved XPS, ARXPS, Angle-dependent XPS

和用語：角度分解XPS、角度依存XPS

定義：試料表面に対する照射X線の入射角、放出される光電子の出射角または照射X線とアナライザーのはさみ角のいずれかまたはいくつかを変化させながら光電子強度を測定する手法。(入射角、出射角はいずれも試料法線からの角度)

解説：通常 Angle-dependent XPS の名称を用いる。実用的に用いられているほとんどの角度依存XPSは光電子の出射角依存測定である。この測定では図1[1]のように出射角が大きいかほど光電子の脱出深さは浅いので、表面近傍を測定していることになる。極表面を測定したい場合(極表面の情報を得たい場合)、出射角を大きく採り測定するとよい。例としてシリコン表面の自然酸化膜の測定例を図2[2]に示す。15度(表面並行線からの角度、即ち出射角：75度)ではSiO<sub>2</sub>



光電子の検出角と深さ分析の関係。

図1 角度分解 XPS

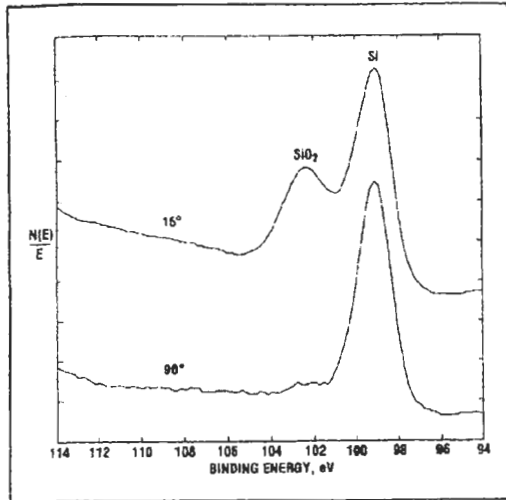


図2 角度分解XPS

の強度はSiの強度に比較すると大幅に増加している。即ち、大部分は表面の自然酸化膜を測定していることになる。この特性を進めて、角度依存XPS測定により表面近傍の元素や化学結合状態の深さ分布を非破壊に求めることも可能である。

参考文献：[1] 大西、堀池、吉原偏：「固体表面分析 I」、2.2 X線光電子分光法（福田安生）、講談社サイエンティフィック、pp.65-75,1995.  
 [2] J. F. Moulder et al. "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy" Phys. Electronics, Minnesota, p. 28, 1992.

執筆者：福田 安生 査読者：堂前 和彦

TASSA-Vocabulary-044t

英語語：constant ΔE mode, constant analyzer energy mode, CAE mode, fixed analyzer transmission mode, FAT mode

和用語：ΔE一定モード、分析器エネルギー一定モード、CAEモード、分析器トランスミッション固定モード、FATモード

定義：分析器のエネルギー分散部におけるパスイエネギーを一定にし、電子を減速させる電場を連続的に変化させながら分析器へ電子を入射し、その電場に対応した電子を捕集することによりエネルギー分析する分析器の動作モード。

解説：分析器を通過して得られるスペクトル強度； $I(E_0)$ は理想的には次式で表すことができる。

$$I(E_0) = \frac{\Omega}{4\pi} n(E_0) \Delta E$$

ここで $\Omega$ は分析器の取り込み角、 $n(E_0)$ は試料から放出されたスペクトル、 $\Delta E$ は分析器の分解能である。エネルギー分解能は、絶対分解能と相対分解能の二種類で定義される。絶対分解能 $\Delta E$ は測定ピークの半値幅として定義され、相対分解能はピークの中央値を $E_0$

としたときに、 $\frac{\Delta E}{E_0}$ で定義される。分析器の

絶対分解能は通過する電子のエネルギーに比例するため、エネルギーの小さい電子のスペクトルは、高い絶対分解能で測定できる。電子のエネルギーを減速し、絶対分解能を向上させて測定するモードは電子分光法ではCHA型分析器で使われることが普通である。

CHA型分析器では、エネルギー分解能は相対分解能として、次式で表すことができる。

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{W}{2R_0} + \left(\frac{\Delta\alpha}{2}\right)^2$$

ここで $R_0$ はCHA型分析器の半径、 $W$ はスリット幅（但し、入射スリットと出射スリットの幅は同一とする）、 $\Delta\alpha$ は入射の際の開き角である。CHA型分析器の場合には入射スリットの前にレンズ（インプットレンズ）を置いて、種々の運動エネルギー（ $E_0$ ）を持つ電子を一定のエネルギー（パスイエネギー： $E_p$ ）に減速した後、分析器に入射させることが行われる。ここで、 $E_0/E_p$ を減速比という。パスイエネギーを一定にすれば、絶対分解能は一定となり、CHA型分析器を通過して得られるスペクトル強度； $I(E_0)$ は以下のようになる。

$$I(E_0) = \frac{\Omega}{4\pi} n(E_0) \Delta E = cn(E_0)E_p$$

ここで $c$ は分析器に固有の定数である。高い絶対分解能で分析するためには、パスイエネギーを小さくするか、分析器の半径を大きくすれば

よい。このモードはXPS でしばしば用いられ、スペクトルの全領域で一定の高いエネルギー分解能を達成するために用いられる。

執筆者：吉原 一紘 査読者：岩井 秀夫

TASSA-Vocabulary-045t

英用語：constant  $\Delta E/E$  mode, constant retarding ratio mode, CRR mode, fixed retardation mode mode, FRR mode

和用語： $\Delta E/E$  一定モード、減速率一定モード、CRR モード、減速率固定モード、FRR モード

定義：電子のエネルギーに比例するように分析器の電場を連続的に変化させて、その電場に対応した電子を捕集することにより、分析器のエネルギー分散部におけるパスエネルギーが、真空準位基準の電子の運動エネルギーに対して一定の比率となるようにする分析器の動作モード。

解説：このモードは電子分光法ではCMA型分析器で使われることが普通である。CMA型分析器では微小な広がり ( $\Delta\alpha$ ) を持ってCMAへ電子が入射するときの相対分解能はH. Z. Sar-El, Rev. Sci. Inst., **41**, 561 (1970) によれば、

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{0.18W}{r_1} + 1.375(\Delta\alpha)^3$$

と表すことができる。ここで、 $\Delta E$  は測定ピークの半値幅、 $E_0$  はピークの中央値、 $W$  はスリット幅、 $r_1$  は内円筒の半径である。CMA型分析器の場合には、分析器に掛ける電場を

操作して、 $\frac{\Delta E}{E_0}$  が一定になるようにして測定

するために、観測して得られたスペクトルは次式のように表される。この場合、CMA型分析器は電子を減速せずに測定するために、減速率は1である。

$$I(E_0) = \frac{\Omega}{4\pi} n(E_0) \Delta E = cn(E_0) E_0$$

(記号の意味についてはconstant  $\Delta E$ モードの項を参照)

CMA型分析器の利点は取り込み立体角が大きく、高い透過率を持っていることである。なお、

CMA型分析器の円筒を前後に2分割することにより、前段の円筒で電子を一定のエネルギー(パスエネルギー)に減速させ、後段の円筒で減速された電子を分光するようにすると、CMA型分析器でもconstant  $\Delta E$ モードで測定することができる。

執筆者：吉原 一紘 査読者：岩井 秀夫