表面分析へのアプローチ (IV)

——イオン，粒子の検出による表面分析——

氏 平 祐 輔*

* 東京大学先端科学技術研究センター

Approach to Surface Analyses (IV)

——Surface Analysis by the Detection of Ions and Particles——

Yusuke Ujihira*

* Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo

The aspects of surface analytical techniques by detecting outcoming ions and particles from samples concerned were summarized. Typical ion beam analyses by the use of high resolution mass spectrometric methods coupled to various ionization techniques such as spark source, glow discharge, ion bombardment, laser ionization. Elemental distribution in depth of surface layers by the ion scattering spectrometry using low, medium, high energy, elastic recoil detection analysis, and nuclear spectrometry were described. Several crystallographic defect analyses by the combination of channeling effect of incident ions and Rutherford back scattering spectrometry were introduced. The possibility of surface analysis using atomic, molecular and neutron beam was also mentioned.

Key words: surface analysis, ion beam analysis, ion accelerator, ion source, field ion microscope, spark source mass spectrometry, glow discharge mass spectrometry, secondary ion mass spectrometry, sputtered neutral mass spectrometry, ion microprobe mass analysis, laser ionization mass spectrometry, ion scattering spectrometry, Rutherford back scattering spectrometry, channeling, elastic recoil detection analysis, nuclear spectrometry, analytical methods using atomic, molecular and neutron beam

1. はじめに

数十 eV～数十 keV～数 MeV のイオン，電子，光子を固体に入射すると，本誌，6 号の図 1 に示した相互作用が起こり，イオン，中性粒子，光子，電子などが放射する。ここではイオン，中性粒子を検出する表面分析法をまとめた。

試料で弾性散乱したイオンの散乱後の運動エネルギーは試料表面の質量数に依存する。

試料でイオンが弾性散乱した場合には，エネルギーの一部が外殻電子に与えられコンプトン電子が放出するイオン化（コンプトン効果），全エネルギーが外殻電子や内殻電子に与えられ光電子が放出するイオン化（光電効

果），励起，原子間結合の切断，原子や粒子のスパッタリングなどが起こる。入射イオンの大部分は試料内に停止し，イオン注入 (ion implantation) 現象が起きる¹⁾。

2. イオンビームアナリシス

入射粒子として ～MeV のイオンビームを用い，イオン，光子，電子などを計測する測定法は，イオンビームアナリシス (ion beam analysis) といわれ，表 1 に示した方法などがある。加速器で得られる数 MeV 以上の p, He, 重イオンを試料に入射して核反応を起こし，励起核から放射する放射線のエネルギースペクトルから表面層の元素を分析する方法も行われる^{2), 3)}。

イオンビームアナリシスは，図 1 に示すシステムを用いて行われる。試料で散乱したり，試料から放射したイオン，光子，放射線を検出し有用な情報を得る代表的な

* 〒153 目黒区駒場 4-6-1 (Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

表1 イオンビームアナリシス

分析法の名称	相互作用	放出される粒子とエネルギー	検出器	分析内容
粒子誘起発光スペクトロメトリー (ILE)	外殻電子の励起	光子 (200~800 nm)	光電子増倍管	表面の元素分析
グロー放電発光スペクトロメトリー (GDLE)	1~10 keV の Ar ⁺ , O ₂ ⁺ , O ⁻ 放電ガスによる外殻電子の励起	可視・紫外光	光電子増倍管 (分光光度計)	
粒子誘起X線スペクトロメトリー (PIXE)	内殻電子のイオン化	固有X線	Si(Li) 半導体検出器	超高感度元素分析
粒子誘起オージェ電子スペクトロメトリー (IIAES)	内殻励起とオージェ効果	オージェ電子	電子増倍管	1 nm 以下の表面層の元素分析
低速イオン散乱スペクトロメトリー (LEIS)	1~5 keV の He ⁺ や Ne ⁺ の散乱		グリッドイオンマルチプライヤー	単原子層の元素分析
中速イオン散乱スペクトロメトリー (MEIS)				1~10 nm 深さ方向の元素濃度分布
ラザフォード後方散乱スペクトロメトリー (RBS)	ラザフォード散乱	散乱イオン	表面障壁型 Si 半導体検出器	10 nm~1 μm 深さ方向の濃度分布
陽子弾性散乱分析 (ERDA)	核ポテンシャル散乱	散乱粒子	p-n 接合型 Si 半導体検出器	格子欠陥の濃度や種類
誘起 γ 線スペクトロメトリー (PIGE)	原子核の反応・クーロン励起	即発 γ 線	高純度 Ge 半導体検出器	軽元素の分析
共鳴核反応分析 (NRA)	核反応	即発粒子線		元素の深さ方向分布
荷電粒子放射化分析 (CPAA)		誘変 γ 線		表面の元素分析
グロー放電質量スペクトロメトリー (GDMS)	外殻電子脱離によるイオン化	スパッタされた試料イオン	イオン増倍管	表面の元素分析
二次イオン質量スペクトロメトリー (SIMS)				深さ方向の元素分布 元素の平面分布 (IMA)
中性粒子質量スペクトロメトリー (SNMS)

図1 ~MeV のイオンを利用した表面分析システムの例

イオンビームアナリシスを表1に示した。多くの場合、エネルギー分散型の測定システムが採用される。検出器で発生したパルスは、ADコンバーター(Analog to Digital Converter)とメモリーで構成されたマルチチャンネルパルス波高分析器(Multichannel Pulse Height Analyzer)で波高解析され、データ処理され、エネルギースペクトルとして出力される。イオン用半導体検出器、X線用半導体検出器、 γ 線用半導体検出器などを併用すると、RBS、PIXE、PIGE、(R)NRA、CPAAなどが同時に行える^{4)~7)}。

数十keV~数十MeVの H^+ 、 D^+ 、 $^4He^{2+}$ 、 $^{15}N^+$ などの荷電粒子ビームはコッククロフト-ワルトン型加速器、バンデグラフ加速器(タンデム型加速器)、サイクロン、リニアック(あるいはライナック)と略称される直線形加速器(Linear Accelerator)で得られる。最近、0.4~5 MeVでエネルギーが可変で、2倍の高エネルギーが得られる小型のタンデム(tandem)型加速器が賞用される。ペレットチェーンで電気を溜めて高電圧を得て、1~200 amuのイオンが加速できる。~250 μA のイオン電流が得られる。加速管の前半は負イオンとして加速し、最大エネルギーになったとき電子ストリッパー(N_2)を通して正イオンとし、後半は正イオンとして加速する。高周波イオン源とバンデグラフ加速器、デュオプラズマトロンイオン源とディスクトロンやペレトロンを組み合わせた、直径が~0.5 μm 、イオン電流20~30 pAの微小領域分析用陽子マイクロビームが世界で50基以上稼動している⁸⁾。

市販されているイオン加速器

- ・神戸製鋼(ビーム径: 1 mm ϕ ~1 $\mu m\phi$, 990 kV-数 μA)
- ・National Electrostatic Corporation-伯東(ペレトロン静電加速器, 3S-R10: He^{2+} 200 keV~3.3 MeV, He^{2+} 200 keV~3.8 MeV, 5S-R10: He^{2+} 300 keV~5.1 MeV, MAS 1000. Charles Evans & AssociateのRBS 400分析システムと結合)
- ・日新ハイボルテージ(RBSシステム, H^+ 30 μA , $^4He^{2+}$ 20 μA , プローブ径 1 mm, 0.5~2.5 MeV 可変)
- ・Physitac-日本フィジテック(Disktron, タンデム型, DT4 0.2~2.0 MeV)
- ・セイコー電子(RBS表面分析装置, Model 4175, $^4He^{2+}$ で2 MeV, ビーム径: 2 mm, Li~U)
- ・島津製作所(高エネルギーイオンビーム分析装置 IBA-7500, EDX-PIXI, RBS)
- ・トムソンジャパン(RBS-400)

3. 電界イオン顕微鏡(FIM)⁹⁾

先端の曲率半径を100 nm以下にした針状試料に正の

電圧を印加し、電界イオン化して陽イオンになったチェンバー内の映像用気体(10^{-1} ~ 10^{-4} PaのHeやNe)を試料先端からスクリーンに導く。試料先端の凸部は電界が高いので電界イオン化確率が大きくなり、凹部は電界が低いので電界イオン化確率が小さくなり、スクリーンが暗くなる。試料先端からスクリーンまでの距離が10 cm、曲率半径が100 nmで 10^6 の倍率が得られ、0.3 nm離れた2原子はスクリーン上で0.3 mm離れる。試料を回転すると、スクリーンの映像は変化する。試料先端に負電圧を印加すると、電子が電界放射し、表面の仕事関数や電子状態を知ることができる。

スクリーンの中央に直径数mmの探查孔を明け、電界イオン化した陽イオンの質量スペクトルを測定するようにした原子プローブと組み合わせると、原子プローブ電界イオン顕微鏡(Atom Probe Field Emission Ion Microscope)となり、粒界偏析、半導体-金属界面の超微小領域の観察に利用される(図2)。

市販されている電界イオン顕微鏡

- ・丸文(FIM100)

4. 質量スペクトロメトリー

固体表面に存在する元素を質量分析するには、表面原子を蒸発、スパッター、イオン化しなければならない。

イオン化は高周波スパーク放電、低電圧アーク放電、イオン衝撃、レーザー照射などによって行われる。

入射イオンのエネルギーがターゲット結晶の格子エネルギー(金属で数~25 eV)以上になると、原子は格子からスパッターされ、格子欠陥が生成する。

マトリックス中の元素aと元素bの質量スペクトル

図2 FIMの概略図

表2 二重収束型と四重収束型の質量スペクトロメーター

	二重収束型	四重収束型
大きさ	大	コンパクト
質量分解能	>1000	<1000
質量切り替え	遅い	速い
ノイズ	低い	高い
UHV 適応	悪い	高い
引出し電圧	3000~5000 V	50~200 V

のピーク強度比 $(C_a/C_b)_m$ を真の濃度比 $(C_a/C_b)_t$ で割った値 $\{S(a/b)=[(C_a/C_b)_m/(C_a/C_b)_t]\}$ を元素 a の元素 b に対する相対感度といい、質量スペクトルのピーク強度と試料中の濃度との一致性を示すパラメーターとして用いる。

イオンの質量分析には、静電場と均質磁場を組み合わせイオンの方向収束と速度収束を同時に行う二重収束型および四重収束型の質量スペクトロメーターが用いられる(表2)。

飛行時間型質量スペクトロメーター (Time of Flight Mass Spectrometer, TOF) では、電圧 V で加速されたイオン (質量: m , 電荷: z) の速さ (v) は $\sqrt{2zeV/m}$, 長さ 1 の分析管を飛行する時間 (TOF) は $1/\sqrt{(m/z)/2V}$ となるので (m/z) が分離できる。TOF は高感度で、広い質量範囲が測定できる。

質量分解能 $(m/\Delta m)$ は 100~10 000 で、多元素の質量スペクトルが数 ms で得られる。

四重極質量スペクトロメーター (Quadrupole Mass Spectrometer) では、4 本の円柱状電極に直流と高周波を重ねた電圧が加えられ、特定の (m/z) をもったイオンだけが安定に振動し、四重極電極を通り抜ける。構造が簡単で $\sim 10^{-8}$ Pa の真空中でスペクトルが測定できる。

4.1 スパークソース質量スペクトロメトリー (SSMS)¹⁰⁾

高周波スパーク放電 (数十 kV, 1~100 MHz, 10~200 μ s) で表面原子をイオン化し、生成イオンを 10~50 kV で加速する。

エネルギー選別して、特定 (m/z) のイオンだけをマタホーヘルツォーク (Matthaus-Herzog) 型二重収束質量分析計に導き、質量スペクトルを測定する。

スパークソース質量スペクトロメトリー (Spark Source Mass Spectrometry) の相対感度は、多くの元素で 0.5~2 で、元素間の感度差は小さい。H から U までの全元素を 0.1 ppm~1 ppb の検出感度で分析できる。金属、半導体、晶物質、セラミックス、複合材料、薄膜、鉱石などで数 μ m の表面スポットが分析できる。

4.2 グロー放電質量スペクトロメトリー (GDMS)¹¹⁾

10~10³ Pa の不活性気体中では、極めて安定なグロー放電が得られ、希ガスの陽イオンが試料表面(カソード)をスパッターしイオンを放出する。グロー放電質量スペクトロメトリー (Glow Discharge Mass Spectrometry) では、放出イオンをマタホーヘルツォーク型二重収束質量分析計に導き質量スペクトルを測定する。

4.3 二次イオン質量分析 (SIMS)^{12)~15)}

数百 eV~10 数 keV の一次イオン (Cs^+ や O^-) を試料に照射すると、試料表面から中性粒子、中性原子、中性のクラスター、二次イオンなどがスパッターされる。二次イオンを導き質量スペクトルを測定する。極めて高感度で、数 ppb~数 ppm の極低濃度の H から U までの不純物が分析できる。二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry) では、H, Li, Be などの軽元素でも高感度であり、ダイナミックレンジが広く、状態分析も可能である。一次イオンに Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ , Cs^+ や O^- を用いたときの二次イオン収率とエネルギー分布を図 3 に示した。

一次ビームの集束化、二次イオン光学系の高感度化、超高真空化、試料のチャージアップの自動補正などの改良が進んでいる。SSMS に比し 元素間の 感度差が 大きく、マトリックス効果があるが、安定な二次イオン電流が得られ、1 ppm~1% 濃度の元素が 5~10% の精度で行える。

絶縁体試料ではチャージアップが起きるので、表面に導電性膜を蒸着したり、一次イオンに O^- など負イオンを用いたり、電子線照射したりする工夫が行われている。

4.4 イオンマイクロプローブ質量分析 (IMA, IMMA)

一次イオンのビーム径を μ m レベルに絞って試料表面を走査し、放出二次イオン中の注目イオンの質量ピークだけを検出し、走査ビームの入射部とその強度変化を記録する方法がイオンマイクロプローブ質量分析 (Ion Microprobe Mass Analysis) で、表面の $\sim 10 \mu$ m の微小領域に存在する元素を高感度で線分析、面分析できる。

EPMA より 10~1000 倍高感度である。また散乱イオン、二次電子、放射光の強度も同時に測定できるので、イオン顕微鏡、二次イオン顕微鏡、放射光顕微鏡検出機構を付置すれば、1 μ m 以下の解像力で表面の凸凹 (二次イオン像)、元素分布が観察できる。

先端が尖った針先に蒸気を導き、数~100 keV の電圧を印加してイオン化した集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB, ビーム径は 1~0.1 μ m 以下) や液体金属イオン源 (Be, B, Al, Si, P, Ga, Ge, P, As, Hg, Au, Pb, Bi などの液体, Liquid Metal Ion Source, LMIS) が、イオン顕微鏡、イオン線散乱スペクトロメトリーなどばかりでなく、イオンマイクロプローブ質量ス

図3 二次イオン収率の例

図4 微小部分分析における IMMA と EPMA の検出感度の比較

ベクトロメトリの強力イオンビーム源として用いられている (図 4)¹⁶⁾。

4.5 Static SIMS

数 keV 以下、1 nA/cm² 以下の一次イオンを用い、四重極型および飛行時間型の質量分析計と組み合わせると、最表面部の SIM スペクトルが得られる。

4.6 Dynamic SIMS

同スポットに ~1 μA の Ar⁺ などを照射し表面層を

スパッタリングで切削し、露出面の SIM スペクトルを測定すると、数~数十 nm の分解能で深さ方向の濃度分布が測定できる。

4.7 中性粒子二次イオン質量スペクトロメトリ (SNMS)

一次イオン照射でスパッターされた粒子中には、中性原子や分子が二次イオンより多い。それゆえ、スパッター中の中性原子や分子を取り出し、エキシマレーザーや波長可変レーザーなどで照射する、高温-高密度電子ガスプラズマ中二次イオン質量スペクトロメトリ (Sputtered Neutrals Mass Spectrometry) では、SIMS より高感度に表面微小部が分析できる (図 5)¹⁷⁾。

4.8 レーザーイオン化質量スペクトロメーター (LIMS)

レーザーイオン化質量スペクトロメトリ (Laser Ionized Mass Spectrometry, あるいはレーザーマイクロプローブ質量スペクトロメトリ, Laser Micro Probe MS, LAMMA) と称される。厚さ 0.1 μm の薄膜、切片、微粒子試料を光学顕微鏡で観察しながら、パイロットレーザー光 (He-Ne レーザー) で分析スポットを照らし、1 μm 径のイオン化用パルスレーザー (Nd:YAG レーザー, 265 nm の紫外光で 1060 nm の第 4 高調波, パルス幅: 15 ns, 1~10¹¹ W cm⁻²) ビームを照射して、試料表面をイオン化する。生成イオンは飛行時間型質量分析計によって分析される。空間分解能 0.1 μm, H~U について検出感度 ~10⁻²⁰ g でマイクロアナリシスが行える^{18), 19)}。類似した方法としてレーザー脱離質量

図5 (a) 鉄基板上にスパッター生成された Au-Cu-Cr の三層膜の SNMS によるデプスプロファイリング (入射イオン 320 V), (b) Ni-Cr (各 15 nm) 二層膜の SNMS によるデプスプロファイリング

スペクトロメトリ (Laser Desorption MS, LDMS) がある。

市販されている質量スペクトロメーター

○表面電離型, スパークソース型

・フィニガン・マット-丸文 (T262, Li~U, 質量分解能: 500, イオン収率: 1.2%)

・日本電子 (JMS-01BM2)

グロー放電型

VG Microtrace-丸文 (VG9000, GloQuad)

○二次イオン型

・アルバック・ファイ (6600-SIMS は絶縁体の分析が容易, 6500-SIMS, 簡易型は 250D-SIMS, Model 3600 は AES と, Model 3700 は XPS と組合せて使用)

・Cameca-トムソンジャパン (IMS-4F, Cs⁺ イオンビーム径: 150 nm), 質量分解能 ($M/\Delta M$): 40,000, 二次電子像観察, イオン像分解能: 150 nm, 10 nm 以下の微小領域は走査モードで, 10 nm 以上の領域は投影モードで測定, 感度: Si 中の B は 10^{-12} 原子/cm², H, C, O などは 10^{-16} 原子/cm², FAB 照射イ

オンマイクロアナライザー, IMS-1270 は超高真空: 10^{-9} Pa, 質量分解能: 100,000, イオンビーム径: O₂⁺ で 150 nm, Cs⁺ で 100 nm, RIMS (Resonance Ionization Mass Spectrometry), TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) ともなる。MIQ-256 は O₂⁺, Cs⁺, Ga³⁺ 源: 250 eV~15 keV, 0.5~1.0 nm, 軽元素の分析に有利, static モード, dynamic モードが可能)

・Charles Evans & Associate-トムソンジャパン (TFS-1000 HMR は TOF-SIMS, イオン源: Cs⁺, Ga³⁺, パルス幅: 1 nsec, イオン像分解能: 0.2~1 nm, 質量分解能: Si で 4,000 以上, 質量範囲: 1~数千)

・Leybold-日製産業 (INA-3 型, プラズマイオン利用 SNMS)

・日立製作所 (IMA-3 イオンマイクロアナライザー, O₂⁺, Cs⁺)

・丸文 (MICRO SIMS)

・R. Jordan-サイエンスラボラトリーズ (イオン化質量分析システム)

・島津製作所/Kratos Analytical Instruments (S930 SIMS, 真空度: 10^{-8} Pa, デュオプラズマトロンイオン源 (O₂⁺, ビーム径: <2 nm), 液体金属イオン源 (Cs⁺, ビーム径: <0.1 nm), 50 nm の SIMS イメージング可能, SNMS に拡張可能, 401S TOF-SIMS は飛行時間型, 質量分解能: >1500 FWHM, ビーム径: 50 nm, 質量範囲: ~20,000 amu)

・Sub Monolayer Science-伯東 (static SIMS 511, 質量走査範囲: 1~511 amu, 質量分解能: Mo で 0.3 amu)

・VG Ionex (SIMSLAB MK II, 平面分解能 50 nm, XPS, AEG, ISS を取り付け可能, IX70S 磁気セクター SIMS は高分解能, 高感度, 超高真空) レーザイオン化型

・アルバック・ファイ (TOF 型 7000-SALI, SIMS に比べ定量精度が高い。エキシマーレーザーと UV レーザーを使用)

・ニューリー・インスツルメンツ (FTMS 2001, レーザープローブの微小部分分析用フーリエ変換質量スペクトロメーター, 質量分解能: m/z 198 で 50,000, レーザーデソープションイオン化, 化学イオン化, 電子衝撃イオン化が切替)

・日電-アネルバ

・島津製作所 (LAMS-50 K)

・島津製作所/Kratos Analytical Instruments (401L/LIMA SIMS, 質量分解能: >1000 FWHM, レーザー: Q スイッチ Nd/YAG, クレーター径: 1~nm, 401LS TOFSIMS)

VG Ionex (Laser-TOFSI-MS は有機物試料, 401LS TOFSIMS)

5. イオン散乱スペクトロメトリー (Ion Scattering Spectrometry)^{5), 20)~22)}

陽子, 重陽子, α 粒子, He^{2+} など陽イオン (電荷 Z_1e , 質量 m , エネルギー, E_0) を試料 (原子核の電荷: Z_2e , 質量: M , $M > m$) に入射すると, 入射粒子は試料元素の原子核の静電力で弾性散乱される (図 6)。入射粒子に対し θ° 方向に散乱される粒子の確率 $\sigma(\theta)$ は, θ 方向の検出器の窓の立体角を $d\Omega$ とすれば,

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4E_0} \right)^2 \text{cosec}^4 \frac{\theta}{2}$$

となる。入射粒子および試料構成元素の原子番号に比例し, 入射イオンのエネルギーに反比例するので, 重い荷電粒子を低エネルギーで入射したほうが散乱断面積が大きい。同量の元素が存在しているときは, 原子番号の大きいほどピーク強度は強くなる (図 7)。

kinematic loss 因子を $k^2 (= E/E_0)$ とすると散乱粒子のエネルギー (E) は,

$$E = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right)^2 E_0 = k^2 E_0$$

となる。

散乱角が 180° に近い後方散乱では $\sin^2 \theta \approx 0$ なので, E と E_0 の比は

$$k^2 = \frac{m \cos \theta + M}{m + M} = 1 - 2(1 - \cos \theta) \frac{mM}{(m + M)^2}$$

となる。 α 粒子 ($^4\text{He}^{2+}$) の後方散乱では, (E/E_0) と試料原子の質量数との関係は表 3 のようになる。

入射粒子の m と E_0 は既知なので, 散乱角 (θ) での散乱粒子のエネルギーを測定すれば, 表面構成元素の質量数がわかる。

5.1 低エネルギーイオン散乱スペクトロメトリー (LEIS, ISS)

~keV の入射イオンを用いるイオン散乱法は低エネルギーイオン散乱スペクトロメトリー (Low Energy Ion Scattering Spectrometry) という。真空へ散乱したイオンは円筒鏡型アナライザーなど静電アナライザーや飛行

LEIS: 静電型イオンアナライザー+イオンマルチプライヤー

HEIS: 表面障壁型 Si 半導体検出器+多重波高分析装置

図 6 イオンの弾性散乱の説明図

図 7 散乱エネルギーと質量数との関係 (He^{2+} の場合)

時間型分析計などでエネルギー解析されスペクトルが得られる。分解能は1原子層で, 最表面元素の同定, 原子配列などの情報が得られる (図 8)。

同軸型直衝突イオン散乱分析 (Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectrometry, CAICISS): パルス化した 1 keV のイオンビームを試料に入射し, 散乱角 180° で後方に散乱された粒子——イオンや中性粒子——をマイクロチャンネルプレートで検出する。散乱粒子のエネルギースペクトルは飛行時間型分析計で別々に測定できる。結晶成長, 吸着など時間とともに変化する表面の化学組成の変化や元素の存在点の変化を *in situ* 測定できる²³⁾。

表 3 $^4\text{He}^{2+}$ を入射したときの散乱角 170° での k^2 の値 ($\sin^2 \theta \approx 0$)

元 素	C	O	Al	Si	Cu	Ag	Ta	Au
質量数	12	16	27	28	63 65	107 109	181	197
k^2	0.252	0.362	0.553	0.566	0.777 0.783	0.862 0.864	0.916	0.922
E_1	0.504	0.724	1.106	1.132	1.554 1.555	1.724 1.728	1.832	1.844

E_1 : 20 MeV の $^4\text{He}^{2+}$ を入射したとき, 最表面の原子で後方散乱した $^4\text{He}^{2+}$ のエネルギー

(a)

(b)

図8 (a) CAICISS 測定装置の概略と (b) シリコン (111) 基板上に銀を数原子層エピタキシャル成長させた試料で得られた CAICISS スペクトル

市販されているイオン散乱スペクトロメーター

- ・島津製作所 (同軸型直衝突イオン散乱分析装置, CAICISS-1, $^4\text{He}^{2+}$, ビーム直径: 1 mm, 真空度: 10^{-6} Pa)
- ・フィリップス

5.2 中速イオン散乱スペクトロメトリー (MEIS)²⁴⁾

～100 keV の入射イオンを用いる中速イオン散乱スペクトロメトリー (Medium Energy Ion Scattering Spectrometry) では、静電型アナライザーが用いられ、スリット幅 0.5 nm で、0.3～0.4 nm の分解能が得られる。

イオンをチャネリング方向から単結晶に入射しても散乱ピークは現れないが、試料温度をあげ結晶が溶融すると、結晶が乱れチャネリングがくずれる。Pb 単結晶 (融点: 600.7 K) の $\langle 110 \rangle$ から He^+ を入射し、MEIS スペクトルを測定した結果が図9である²⁵⁾。融点より 300 度も低い温度でも、0.3～0.5 nm の表面層では結晶が乱れていることがわかる。融点より 120 度低い 581 K では～1 nm まで、融点直下の 600.5 K では数 nm の深い層まで結晶が乱れており、融点以上では結晶全体が溶融することがわかる。

5.3 高速イオン散乱スペクトロメトリー (HEIS), ラザフォード後方散乱スペクトロメトリー (RBS)²¹⁾

図9 鉛の $\langle 110 \rangle$ 表面の MEIS スペクトルの温度変化

～MeV の入射イオンを用いる高速イオン散乱スペクトロメトリー (High Energy Ion Scattering Spectrometry) あるいはラザフォード後方散乱スペクトロメトリー (Rutherford Back Scattering Spectrometry, RBS) では、単色性が 0.1% 以上、イオンビーム径が 0.5 mm 以下の Cockcroft-Walton 型加速器, Van de Graaf 型加速器, サイクロトロンなどが使用され、～50 nm の位置分解能が得られている。

2.8 MeV の He^{2+} 粒子を 10^{15} 原子・ cm^{-2} 濃度の金、銀、銅で表面を覆ったシリコン基板に入射し、散乱角 170° で測定すると、Au では $k^2 = 1 - 2(1 + 0.985) = 0.922$ Ag では $k^2 = 1 - 2(1 + 0.985) = 0.863$, Cu では $k^2 = 1 - 2(1 + 0.985) = 0.781$, Si では $k^2 = 1 - 2(1 + 0.985) = 0.566$, なので、図10に示すように、Au では $2.8 \times 0.922 = 2.58$ MeV, Ag では $2.8 \times 0.863 = 2.42$ MeV, Cu では $2.8 \times 0.781 = 2.19$ MeV, Si では $2.8 \times 0.566 = 1.58$ MeV に RB スペクトルが得られる。

図10 シリコン基板上に Au, Ag, Cu を蒸着した試料のラザフォード後方散乱スペクトル (入射 2.8 MeV, $^4\text{He}^{2+}$)

表 4 ${}^4\text{He}^{2+}$ の Al, Ni, Ag, Au 中におけるエネルギー損失因子 (散乱角 170°)

粒子	エネルギー	エネルギー損失因子 (eV/nm)			
		Al	Ni	Ag	Au
${}^4\text{He}^{2+}$	0.5	460	1120	1140	1320
	1.0	510	1260	1210	1480
	2.0	460	1190	1050	1350

図11 RBS のピーク幅と試料最表面層の膜厚との関係 (SiO_2 の上に Ta 膜を蒸着, ${}^4\text{He}^{2+}$ を 2.0 MeV で入射)

直径: $\sim 0.5\text{ mm}$, エネルギー単色性: $\sim 0.1\%$ の入射ビーム, エネルギー分解能: $\sim 1\%$ の検出器を用いると, ピーク幅は, イオンの侵入深さ 100 nm のとき $\sim 50\text{ keV}$ であり, 位置分解能で $\sim 10\text{ nm}$ である。

表面から l_1 の深さにある原子核で散乱され, l_2 の距離を通過して固体外へ出たイオンのエネルギーは, 試料中の移動距離に比例して減少するので, ピークは低エネルギー側にシフトする。5.0 MeV の He^{2+} を金に入射したときの飛程は $\sim 9.96/(19.3 \times 10^8) = 5.1\text{ }\mu\text{m}$ である。 μm レベルの表面層では, エネルギー損失因子 ($S = dE/dx$, 表 4) はほぼ一定としてよいので, ピークプロファイルから $\sim \mu\text{m}$ までの深さ方向の注目原子の濃度分布が推定できる。

厚さ l の試料のピーク幅は, 最表面で散乱された粒子のエネルギー ($E = k^2 E_0$) から, 試料の裏表面で散乱された粒子のエネルギー (E_2) にわたるので, 入射粒子の飛程より薄い薄膜試料では, ピーク幅は試料厚さに比例する。異なる厚さの試料で得られるピークの形状を図11に示した。RBS では原子番号の大きい元素中に分布している原子番号の小さな元素の分析は難しい。

5.4 斜入射イオン散乱スペクトロメトリー²⁰⁾

臨界角以下の視斜角で 0.1~0.7 MeV のイオンを試料に入射すると, 入射イオンは表面原子と微小散乱を繰り返す

図12 チャネリング配置による格子欠陥の解析

返す表面チャネリングしたあとと射出する。表面層でのチャネリング効果が強調されるので, 気体の吸着による最表面原子の格子変化や表面欠陥の変化などが観測できる。表面チャネリングしなかったイオンは, 入射角の2倍の散乱角に鏡面反射する。表面で1回しか散乱しなかった粒子 (A) のエネルギーは高く, 3回散乱した粒子 (B) のエネルギーは低くなるので, A/B 比から表面の結晶の平滑さが推定できる。

5.5 チャネリング (channeling)

図 12 に示すような結晶内の原子の列 (○) をストリング (string), ストリングとストリングの間の空間をチャネル (channel) という。

イオンビームを入射しても, イオンと格子原子とが Thomas-Fermi 遮蔽距離 ($\sim 0.01\text{ nm}$) 以内に近接しないと, 弾性散乱, 核反応, 内殻電子との相互作用のいずれも起こらない。したがって, ストリングに平行に入射したイオンビームはチャネル内を進行するので, ラザフォード後方散乱の起きる確率はきわめて小さくなり, 後方散乱計数値が低下する (図 13)。この現象はチャネリング (channeling) という。図 14 に示すように, 1 MeV の陽子ビームや He^{+} ビームでは, 入射ビームとストリングのなす角が $\sim 1^\circ$ 以内のとき起きる²⁷⁾。

入射粒子の方向と試料の結晶軸とを考慮しない散乱は random 散乱, ビームを結晶軸に平行に入射させる散乱を aligned 散乱という。aligned 角で RB スペクトルを測定すると, 図 14 のように random 散乱に比べ散乱強度が 1~5% に減小する。アンチモンを単結晶シリコンの (110) 表面から不純物原子として侵入させたときは, Sb 原子は Si 結晶の格子点 (lattice) に置換するのでチャネリングが起き, 散乱強度の角度依存性は Si(110) のそれと同じになる。しかし, 金を不純物原子として Si(110) 表面から侵入させたときは, Au が結晶格子間に入るのでデチャネリングが起き, 後方散乱計数値が回復する。

チャネリングを利用すると, 結晶中の不純物原子が置換型 (Substitutional type) か, 格子間型 (Interstitial type) かが判定できる。

図13 チャネリングによる後方散乱の低下（試料，
a, c: シリコン単結晶 <110>, b: a とイオン
照射した試料）

図14 後方散乱計数値の角度依存性

図15 ERDA の測定システム（フィルターは目的元素以外の原子の反跳イオンを除去するため用いる）

図16 H と D を含んだポリスチレンで得られる
ERDA スペクトル

5.6 弾性反跳法 (ERDA)^{28)~30)}

軽元素を含む試料に高エネルギー重イオン (⁴⁰Ar⁺ など) を入射すると、重イオンが衝突した軽原子は試料から真空中へ反跳して跳びだす。反跳粒子のエネルギーを測定し、表面に存在する軽元素の深さ方向の濃度分布を分析する方法は、弾性反跳法 (Elastic Recoil Detection Analysis), ラザフォード前方反跳法、高エネルギーイオン反跳法などと称される。

反跳粒子のエネルギー (E_R) は

$$E_R=4\{M_1M_2/(M_1+M_2)\} \cos \theta \cdot E_0$$

である。ERDA の測定システムを RBS と対比して図15 に示した。

E_R は反跳粒子の質量数と試料中での走行距離——存在深さ——に依存するので、ピークの形状から H, D, He, Li など軽元素の深さ方向の濃度分布がわかる。イオンビームを視射角 10° で入射したときの分解能は約 30 nm である。視射角を大きくすると分解能は悪くなるが、測定可能な深さは深くなる。散乱した重イオンは、検出器の直前に置いた $\sim 10 \mu\text{m}$ 厚さのアルミニウム箔フィルターで吸収除去する。

H と D を含んだポリスチレンで得られた ERDA スペクトルを図 16 に示した。²D が入射重イオンから受け取るエネルギーは ¹H の約 2 倍 [(2/(40+2) と 1/(40+1))]

図17 Si(111) 7×7 上の原子状水素吸着量の変化 (基板温度は室温)

なので、D の散乱ピークは H の約 2 倍のエネルギーのところに現れる。

6 MeV、直径 1 mm の F^{8+} ビームを、水素ガスに曝した Si(111) 7×7 表面に入射し、反跳した水素を検出して、表面に吸着した水素濃度と露出雰囲気中の水素量との関係調べると、図 17 のようになった。フィラメント-オフ (分子状水素のみ存在) では、水素が吸着しないことがわかる。フィラメント-オン ($H_2 \rightarrow 2H$ で原子状水素が生成) では、H の吸着量は水素濃度とともに増大し、1.5 モノレヤーで飽和することがわかる。

6. 核反応で放射されるイオンスペクトロメトリー B^+ イオンを注入した鋼表面のほう素の分析³¹⁾

a) 30 keV で B^+ を $1.3 \times 10^{17} B^+ \cdot cm^{-2}$ 濃度にイオン注入した鋼に、660 keV の陽子ビームを入射し $^{11}B(p, \alpha)^8Be$ (σ : 95 mb/sr, θ : 150°) 反応を起こす。150° 方向において検出器で即発 α 線を検出すると、図 18 (a) に示す α 線スペクトルが得られ、0.33 ppm の感度で B が定量できる。

また $^{11}B(\alpha, \alpha)^{11}B$ は、4.65 MeV (σ : 95 mb/sr), 6.04 MeV (σ : 124 mb/sr), 6.60 MeV (σ : 185 mb/sr) で共鳴核反応するので、6.60 MeV の $^4He^{2+}$ を入射すると、図 18 (b) のような ^{11}B のピークが強調された共鳴 RB スペクトルが得られる。深さ分解能は Ni で 20 nm、感度は 4 原子 % である。

7. 中性粒子検出による表面分析

7.1 原子線の利用^{32)~34)}

a) 原子プローブ法 (Atom Probe, AP)

先端の曲率半径が数十～数百 nm の針状試料に高電圧をかけ、試料表面から電界蒸発させたプローブ原子の質量スペクトルを測定し、試料表面の形状を調べる。

b) 高速原子ビーム (FAB)

(a)

(b)

図18 (a) $^{11}B(p, \alpha)^8Be$ 核反応を利用した鋼表面のほう素の定量, (b) $^{11}B(\alpha, \alpha)^{11}B$ の共鳴散乱を利用したほう素イオン注入鋼表面の RB スペクトル

加速イオンを気体分子に入射し、電子交換によって生成した高速原子ビーム (Fast Atom Beam) は中性で、絶縁性試料でもチャージアップしないので、試料表面のスパッタリングに用いられる。

c) 中性原子線イオン散乱スペクトロメトリー (NBISS)

直衝突イオン散乱スペクトロメトリー (Impact Collision Ion Scattering Spectrometry, ICISS) から発展した中性原子線イオン散乱スペクトロメトリー (Neutral Beam Ion Scattering Spectrometry) は中性ビームを用いるのでチャージアップがなく、絶縁体表面も測定できる。表面原子配列の定量性に優れている。

d) 原子線回折法^{35), 36)}

数十 meV の He, H_2 などの中性粒子を試料に入射すると、表面 0.2~0.3 nm で静電斥力により反射し、Bragg 角方向で表面の電荷密度を反映した回折パターンを作る。

e) 分子線^{36), 37)}

分子線は試料内部へ侵入しないので、最表面だけの現象が観察できる。CO 分子線を用いたエネルギー損失スペクトロメトリー (High Resolution Molecular Beam ELS, HRMBELS) が開発され、また 0.1~1.0 eV の低速 O_2 分子線を用いて、シリコンの表面反応が解析され

た⁸⁸⁾。

8. 中性子線^{89), 40)}

中性子のエネルギー (E) と波長 (λ) の関係は、

$$\lambda = h/mv = 0.9/E(\text{meV}) \text{ nm}$$

である。原子炉の炉芯は 1073 K で、中性子の波長は結晶の格子定数の 0.1 nm (熱中性子のエネルギーは 25 meV, 波長は 0.18 nm) と同じ長さになり回折が起こる。原子炉では、炉壁で 1° の広がりをもつ $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の平行な熱中性子ビームが得られる。中性子を利用した表面分析は中性子表面反射スペクトロメトリー⁴¹⁾以外はほとんど試みられていないが、次に示した中性子解析から得られる情報のユニークさは捨て難く、中性子顕微鏡の開発などを足がかりにして、新しい表面分析法が進められることを期待したい。

- a) 中性子回折 (Neutron Diffractometry, ND)
- b) 中性子小角散乱 (Small Angle Neutron Scattering, SANS)
- c) 中性子準弾性散乱 (Quasi-Elastic Neutron Scattering, QENS)
- d) 中性子非弾性散乱 (Inelastic Neutron Scattering, IENS)
- e) 中性子ラジオグラフィ (Neutron Radiography)
- f) 中性子トポグラフィ (Neutron Topography)
- g) 中性子顕微鏡 (Neutron Microscope)

(1992 年 4 月 28 日受理)

文 献

- 1) 合志陽一, 前田浩五郎, 佐藤公隆編「イオン励起のスペクトロスコピーとその応用」, 学会出版センター, (1987).
- 2) 植森龍治, 谷野 満: 日本金属学会会報, **25**, 222 (1986).
- 3) 氏平祐輔, 窪川たかし: *Radioisotopes*, **31**, 550 (1982).
- 4) 氏平祐輔「原子核・放射線による化学計測」, 日刊工業新聞社, (1984).
- 5) T. A. Cahill: *Ann. Rev. Nuclear Particle Science*, **30**, 211 (1980).
- 6) G. Amsel & W. A. Lanford: *Ann. Rev. Nuclear Particle Science*, **34**, 435 (1984).
- 7) 中島尚男: 表面科学, **6**, 2 (1985).
- 8) 高井幹夫: 応用物理, **60**, 652 (1991).
- 9) R. Wagner: "Field Ion Microscopy in Materials Science" Springer-Verlag, Berlin, (1982).
- 10) H. E. Beske, G. Frerichs & F. G. Melchers: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 242 (1987).
- 11) W. W. Harrison, K. R. Hess, R. K. Marcus & F. L. King: *Anal. Chem.*, **58**, 341 A (1986).
- 12) F. Adams, R. Gijbels & R. van Grieken Eds., "Inorganic mass spectrometry (Chemical analysis series 95)" Wiley, New York, (1988).
- 13) A. Benninghoven, F. G. Rudenauer & W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry (Chemical Analysis, vol. 86)", John Wiley and Sons, New York, (1986).
- 14) H. A. Storms, K. F. Crown & J. D. Stein: *Anal. Chem.*, **49**, 2023 (1977).
- 15) 二瓶好正, 佐藤仁美, 尾張真則: 応用物理, **56**, 746 (1987).
- 16) 沢良木宏, 相原龍三: 応用物理, **59**, 928 (1990).
- 17) R. Jede, H. Peters, G. Dunnebier, O. Granschow, U. Kaiser & K. Seifert: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 6**, 2271 (1988).
- 18) D. P. Land et al: *Anal. Chem.*, **59**, 2927 (1987).
- 19) 黒崎和夫: 日本金属学会会報, **22**, 904 (1983).
- 20) 越川孝範: 表面科学, **10**, 456 (1989).
- 21) W. K. Chu, "Backscattering spectrometry", Academic Press, New York, (1978).
- 22) 神谷 格: 応用物理, **57**, 251 (1988).
- 23) 片山光浩, 青野正和: 応用物理, **61**, 171 (1992).
- 24) 越川孝範: 表面科学, **10**, 456 (1989).
- 25) J. W. M. Frenken, P. M. J. Maree, J. F. van der Veen: *Phys. Rev. B* **34**, 7506 (1986).
- 26) 藤居義和, 木村健二, 万波通彦: 応用物理, **60**, 1207 (1991).
- 27) 橋本 洋: 放射線と産業, No. 50, 50 (1991).
- 28) 尾浦憲治郎: 応用物理, **59**, 937 (1990).
- 29) 鎌田耕治, 相良昭男: 真空, **30**, 163 (1987).
- 30) K. Oura & M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa & T. Hanawa: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 45** 199 (1990).
- 31) N. Moncoffre, N. Millard, H. Jaffrezic, J. Touse: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 45**, 81 (1990).
- 32) 橋詰富博, 桜井利夫: 応用物理, **57**, 255 (1988).
- 33) 桜井利夫, 長谷川幸雄: 固体物理, **22**, 101 (1987).
- 34) 植森龍治, 谷野 満: 日本金属学会会報, **25**, 222 (1986).
- 35) 酒井 明: 応用物理, **57**, 261 (1988).
- 36) G. Scoles ed.: "Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 1 and 2 (近刊) Oxford University Press, (1988).
- 37) 楠 勲: 応用物理, **57**, 1787 (1988).
- 38) 三宅竜也, 中村哲郎, 寿崎哲夫, 並木 章: 表面, **29**, 431 (1991).
- 39) J. Penfold, R. C. Ward & W. G. Williams: *J. Phys. E, Sci. Instrum.*, **20**, 1411 (1987).
- 40) 氏平祐輔: "放射線応用技術ハンドブック (石樽顕吉ら編)", p. 601, 朝倉書店 (1990).
- 41) 山田安定: 日本物理学会誌, **46**, 277 (1991).