総説

REVIEW

二次イオン質量分析法 (I)
二次イオン放出機構と定量分析Secondary Ion Mass Spectrometry (I)
Models for Secondary Ion Emission and Quantitative Techniques

岡野 純*

JUN OKANO

(1976年1月14日受理)

1. 緒言

二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry-SIMS)は固体表面を一次イオンで衝撃し、その際スパッタリングにともなう放出される二次イオンを質量分析することにより、固体表面層の組成に関する情報を得ようとするものである。質量分析計としての機能のほかに一次イオンビーム(イオンプローブ)を絞って試料表面上を走査しイオン像をかかせる機能をもつ装置はイオンマイクロプローブマスアナライザ(IMMA)といわれ、また一次イオンビームを絞ると絞らないとにかかわらずイオン顕微鏡としての機能を併せもつ装置はイオンマイクロマスアナライザまたはイオンマイクロアナライザ(IMA)という。例えばIMMAはARL社製の装置が、またIMAはCAMECA社製のものが相当する。表面の単分子層などごく浅い層の分析のため一次イオンの電流密度をとくに小さくして使う装置は二次イオン表面分析計(Secondary Ion Surface Analyzer)といわれる。二次イオン質量分析計という表現はこれらの装置の総称で、SIMSは

これらの装置を用いた分析法である。

SIMSは固体表面の分析法として最近数年間に急速にその有用性が認められ普及してきた。この分野に関する解説や総合報告も数多くみられる。そのうちの二、三をあげれば1974年頃までの装置に重点をおいたものとしてはLiebel¹⁾の報告がある。スパッタリングの機構、二次イオンの生成、深さ方向の分析などの実験的基礎とIon Scattering Spectrometerを含む装置に関するものとしてHonig²⁾の報告がある。1974年頃までの装置と応用、およびAuger Electron Spectrometry(AES)、Back Scattering(BS)などとの比較を含む総合報告としてEvans^{3),4)}の報告がある。

SIMSに使用される分析装置は普及してきたとはいえ、その数は世界的にみてもまだそれほど多くはない。1975年現在で米国30-35台、日本25-30台、欧州その他40-45台の程度であろう。保有台数からみればわが国も大きなウエイトを占めている。国内の装置のうち約80%が国産品である。

分析装置の増加と併行して応用研究に関する情報量も飛躍的に増大しつつあり、その分野も多岐にわたっ

* 大阪大学教養部(豊中市待兼山町1-1)

College of General Education, Osaka University Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560.

ってきた。応用物理、表面物理、金属学、半導体、宇宙科学、真空技術、核融合、放射線物理、公害研究などの諸分野にまたがっており、近い将来には生物学、医学などの分野にまで及ぶことが予想される。

わが国ではこの分野の研究の急速な発展に対応して、1974年9月日本学術振興会内に第141委員会(マイクロビームアナリシス)が設けられ、研究討論や情報交換が活発に行なわれてきた。同委員会では1975年末までに10回の研究会がもたれ、約130におよぶ研究発表があった。もっともこれらの中にはSIMS以外のものも含まれているが、多くの場合SIMSが中心的課題であった。

米国では1974年9月に“The Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry and Ion Microprobe Mass Analysis”がNBSで開かれ、この分野の第一線の専門家を集めてレベルの高い討論が集中的に行われた。その結果はProceedings⁵⁾にまとめられ、1975年10月に出版された。

日米両国でこの分野の研究が活盛になったことを背景として、日本学術振興会と米国のNSF(The National Science Foundation)の共催で、1975年10月日米合同セミナーが開かれた。場所はハワイ大学の東西センターで会期は5日間であった。わが国からは榊教授はじめ13名、米国からはEvans教授はじめ20名、他にヨーロッパから3名が出席した。このセミナーの主題は「二次イオン質量分析における定量法」であったがこの分野の国際交流に非常に役立った。

以下はわが国における141委員会の活動、NBSのWorkshop、日米セミナーなどからえられた情報を主に、SIMSに関する最近の研究をまとめたものである。しかし資料が膨大であり、また紙面にも限りがあるので多くの事柄を割愛せざるをえなかった。

2. 二次イオン放出機構と定量分析

SIMSの応用が急速に広がる一方、SIMSにおける基本的な現象である二次イオン放出機構の解明にも多くの努力が注がれた。とくにSIMSにより定量分析を行う場合、二次イオンの質量スペクトルと試料表面の化学組成との関係を知ることが必要であるが、両者の関係は必ずしも単純でなく、下手をすればSIMSによる定量分析は不可能になると考えられた時期もあった。そこでこの対応関係を明らかにする努力が理論、実験の両面から精力的に続けられた。理論面では二次イオ

ン放出機構についていくつかのモデルが提案された。それらのモデルは大別すると熱力学的モデルと量子力学的モデルとに分けられる。また定量分析を行うための経験的手法もいくつか提案された。

これらのモデルや経験的手法は、標準試料からえられる二次イオンの質量スペクトルによりその正当性や適用限界がチェックされた。これらの詳細に立入る前にイオンが固体表面を衝撃した際おこる現象を概観してみよう。

2.1 衝突カスケード

1 keV~20 keVのイオンが固体表面に衝突するとき、これを固体表面の外側(真空側)から観察すると、つぎのような現象がみられる。

- (1) 一次イオンの後方散乱
- (2) 二次電子放出
- (3) オージェ電子放出
- (4) X線、光の放出
- (5) 中性原子分子のスパッタリング
- (6) 二次イオンの放出

また、固体表面の下側では衝突カスケードが発生し、一次イオンのエネルギーによりある範囲の原子群が刺激されエネルギーの高い状態がつくられる。(Fig. 1)

Fig. 1. Schematic of a collision cascade resulting from the bombardment of a keV ion.

P. Sigmund⁶⁾は keV 程度の一次イオンと固体原子との衝突は Thomas-Fermi の衝突断面積を使って取扱うことができ、“random media”における衝突カスケードは Boltzmann の輸送方程式に従うとしてスパッタ

リングの理論を構成した。この理論の背景として定性的にはつぎのような像がえがかれている。

- (1) 入射イオンは一連の衝突を固体原子との間に行う。
- (2) 反跳原子のうち十分なエネルギーをもったものは二次の衝突を行う。
- (3) (2)によりさらに反跳原子がつくられる。
- (4) 入射イオンとエネルギーの大きい反跳原子は表面を通して真空域に放出される可能性をもつ。
(後方散乱, スパッタリングの一部)
- (5) (4)の粒子は全スパッタ原子のもつエネルギーの大部分を占めるが、その数はスパッタ原子の全数に比べごく僅かである。
- (6) 入射イオンとエネルギーの高い反跳原子の行路の周辺には低エネルギーの高次反跳原子の雲ができる。
- (7) 低エネルギーの高次反跳原子は飛程が小さく、このうちスパッタされて固体外に放出されるのは大部分表面原子に限られる。

1~20keVのイオンの固体内の平均飛程について、入射イオンが酸素原子イオン、ターゲットが Ta_2O_5 の場合1keVで30Å, 10keVで180Å, 15keVで1000Åというデータがある。² イオンの飛程は一般にイオンの質量、ターゲット原子の質量によっても変化するが、粗く考えれば10keVで50~200Å, の程度と考えて差支えない。したがってFig. 1に示した衝突のカスケードの影響をうける領域もその程度の大きさのものと考えられる。イオンの入射方向が固体表面の法線と角 θ をなすとき、イオンの平均飛程に $\cos \theta$ をかけたものが表面からの平均の侵入深さを与える。ただし、結晶構造を考慮に入れるとこの関係はもっと複雑になる。

つぎに時間的な面を考えよう。入射イオンの電流密度はIMMAまたはIMAの場合 10^{-4} ~ 10^{-2} A/cm², 二次イオン表面分析計の場合 10^{-9} ~ 10^{-5} A/cm²の程度である。いま仮にIMAの場合の標準的な電流密度 10^{-3} A/cm²をとり、この電流密度をもつ一次イオンビームが固体表面を衝撃したとしよう。そうすると表面原子はほぼ0.05秒に1回の割合で入射イオンによりたたかれることになる。

ところで1回の衝突によりカスケードが発生し、だいたい100Åの程度の領域内の原子群が刺激されてエネルギーの高い状態になる。スパッタリングの理論で

Table 1. Time Constant of the Thermal Spike (Andersen)

ION 15keV	SAMPLE	TIME CONSTANT τ_s (SEC)
¹ H	SILICATE	2.4×10^{-9}
¹⁸ O	SILICATE	5.7×10^{-11}
³⁵ Cl	SILICATE	2.3×10^{-11}
¹⁸ O	WASPALLOY	1.0×10^{-11}

古くからある呼び方にちなんでこれを熱スパイク (thermal spike) と呼ぶ。熱スパイクに蓄えられたエネルギーはある時定数 τ_s をもって時間とともに四散し消滅する。⁷ C. A. Andersen⁸ は入射イオンが15keVの¹H⁺, ¹⁸O⁻, ³⁵Cl⁻, ターゲットがけい酸塩, 合金の場合について τ_s を計算した。(Table 1) それによれば τ_s はとくに軽い¹H⁺入射の場合を除けば 10^{-11} 秒の程度である。したがってSIMSの装置においては、衝突

Fig. 2. Schematic of the energy "E" as a function of time when a solid surface is bombarded by a ion beam with the current density of 1 mA/cm². "E" is the energy contained in a thermal spike.

ADIABATIC SYSTEM

NONADIABATIC SYSTEM

Fig. 3. Equilibrium and nonequilibrium in the thermal spik S.

カスケードは Fig. 2 に示したようにパルスのな現象であり、一つのカスケードが完全に静まって元に復した後、十分な時間をおいて次のカスケードがおこると考えることができる。⁹⁾

さて熱スパイク内は一次イオンによって与えられるエネルギーが蓄えられるが、もし系が断熱系であれば熱平衡状態となり、それに対応して温度 T がきめられる。系が非断熱系であれば熱スパイクからはエネルギーが失われ、熱的に非平衡状態となる。しかし前述のように τ_s は 10^{-11} 秒の程度であり、一方固体原子の振動の周期は 10^{-13} 秒の程度であるので、 τ_s は原子振動周期の 100 倍ぐらいである。このことから完全な熱平衡ではないが近似的なある種の平衡状態が成立していると考えられないこともない。仮に近似的な熱平衡が成立しているとしよう。そうすると、それに対応する温度 T が存在する。しかしこの温度 T は空間座標 x, y, z と時間 t の関数として表わされるべきものであろう。

ここで平衡状態の内容を分析すると固体内の原子または分子の

- (1) 併進運動
- (2) 励起
- (3) イオン化
- (4) 振動運動
- (5) 解離

などのそれぞれについての平衡が考えられる。上述のように衝突カスケードによって生じる熱スパイク内は平衡と非平衡の中間のような状態と考えられるから(1)―(5)のすべての過程について完全に平衡が成立しているとは考えにくい。仮に平衡があるとしてもそれらの中の一部についての平衡であるだろう。すなわち部分平衡 (partial equilibrium) の状態であるだろう。

結局熱スパイク内の熱平衡は仮にあったとしても時間的にはきわめて短い時間内のパルスのなものであり、空間的には微小体積内に限られた局所的なものである。しかもいろいろな過程のうち一部の過程だけの部分平衡だと考えるのが自然である。

つぎに SIMS による定量法と結びついた具体的なモデルについて述べよう。

2.2 熱力学的モデル

2.2.1 Andersen and Hinthorne のモデル^{8) 10)}

このモデルは一次イオンで衝撃された固体表面にプラズマが存在し、そこでは原子、イオン、電子間につ

Fig. 4. Schematic of the local thermal equilibrium model.

ぎのような局所熱平衡 (local thermal equilibrium) が成立しているという仮定から出発する。(Fig. 4)

このモデルはLTE モデルともいわれる。2.1 で述べた Sigmund や Werner らの考え方からすればこの仮定は完全には否定されないまでもかなり無理なように思われる。しかし鉱物、半導体、金属などの多数の分析結果がこのモデルにもとづいて求められ、概して良好な成績を収めているということもあって簡単には捨て難い。

(1)式の平衡定数は Saha-Eggert の式¹¹⁾ により

$$K_n^+ = \frac{n_{M^+} n_{e^-}}{n_{M^0}} = \left(\frac{2\pi}{h^3} \frac{m_{M^+} m_{e^-}}{m_{M^0}} kT \right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{B_{M^+} B_{e^-}}{B_{M^0}} \exp \left(- \frac{I_p - \Delta E}{kT} \right) \quad (2)$$

で表わされる。ここで n_{M^0} , n_{M^+} , n_{e^-} はプラズマ中の中性原子、1価正イオン、電子の密度を表わす。 h はプランクの定数、 k はボルツマンの定数、 T はプラズマの温度、 m は質量、 B は内部配関数、 I は原子のイオン化ポテンシャル、 ΔE は荷電粒子間のクーロン相互作用により生じるイオン化ポテンシャルの補正である。

(2)式を対数形になおすと

$$\log \left(\frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} \right) = 15.38 + \log \left(\frac{2B_{M^+}}{B_{M^0}} \right) + 1.5 \log T - \frac{5040(I_p - \Delta E)}{T} - \log n_e \quad (3)$$

のようになる。この式で I_p , B (温度の関数) は文献から知ることができる。 ΔE は Debye-Hückel のモデル¹²⁾により計算できる。

(3)式の正当性を示す例として Andersen らは鉍物の標準試料(clinopyroxene AC-362-C1)を $^{16}\text{O}^-$ でたたき正の二次イオンの分析を行った。その結果は Fig. 5 に示されている。すなわち I_p に対し $(n_{M^+}/n_{M^0})(B_{M^0}/2B_{M^+})$ の対数をプロットするときれいな直線関係を示した。この結果に合うように(3)式の温度 T と電子密度 n_e を決めると $T=11,000\text{K}$, $n_e=1.17 \times 10^{19}$ となった。図中の直線は T , n_e をこのようにとったときの(3)式を表わしている。

Fig. 5. Secondary positive ion data indicating the validity of eq. (3)

(3)式の右辺の未知数は T と n_e であるから、濃度が少なくとも二つの元素について既知であれば、 T と n_e を決定することができる。それ以外の元素については二次イオン強度から(3)式を使って濃度を定めることができる。つまりこの方法は少なくとも二つの内部標準元素を必要とする方法である。

Andersen らは LTE モデルを支持する材料として、さらに次のような事柄をあげている。

- (1) LTE の考え方を中性原子、電子、負イオン間の平衡にも拡張し、Fig. 5 と類似の検証に成功した。ただしこの場合のプラズマ温度は正イオンの

場合に比べかなり低い値を示した。

- (2) さらに酸化物分子の解離平衡にも LTE の考え方を拡張し、同様の成功をおさめた。

- (3) 一次イオン種に $^{18}\text{O}^-$ を使い、鉍物試料(plagioclase)からの二次イオンを測定した結果、試料中の ^{16}O とたたきこまれた ^{18}O は高温のプラズマ中で完全に混合されていることが示された。

しかし彼は一方では LTE モデルでは説明できないいくつかの事実があることも指摘している。それらを列挙すると

- (1) P, Ce, Nb, Mo, Zr など重い酸化物分子をつくり易い元素については LTE モデルから求めた濃度は真値の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{10}$ 程度の小さすぎる結果を与える。
- (2) LTE モデルから多価イオンと 1 価イオンとの比を求めると、実験からえられる値と合わない。
- (3) 二次イオンのエネルギー分布がマックスウエル分布からずれている。またエネルギー分布のピークは数 eV のところにあり、LTE のプラズマ温度から期待されるエネルギーよりはるかに大きい。

角山ら¹³⁾はこのモデルにもとづくコンピュータプログラムにより鉄鋼(NBS 標準試料)の分析を行なったが内部標準元素の選び方によっては T , n_e が一義的に決定し難い場合があると報告している。

LTE モデルにもとづく定量分析は、金属、半導体、絶縁物のどれにも適用でき、多数の分析成功例が報告されている。そして適当な標準試料のセットがなく検量線法が使えない場合でも、二つの元素について濃度が分っていさえすれば他の元素についてはすべて定量が可能であることも大きな魅力であり、基本的な仮定に対する疑問は残るがほかに有力な方法が見出されるまではその生命を維持するものと考えられる。

このモデルによる定量分析の精度を示す一つの方法として D. Newbury¹⁴⁾による多成分系の標準ガラスについての分析結果を Fig. 6 に示した。224 個の測定値のうち測定値が真値の 2 倍以内または $\frac{1}{2}$ 以上であったものが 54% であった。また真値の 5 倍以上を示した測定値が 6 個、 $\frac{1}{2}$ 以下を示したものが 39 個あった。

2.2.2 Jurela のモデル¹⁵⁾

Andersen-Hinthorne のモデルは局所熱平衡状態にあるプラズマの存在という大たんなる仮定にもとづいているが、同じように熱平衡に基礎をおくものとしては、表面電離によく使われる Saha-Langmuir の式がある。スパッタリングに伴う二次イオンの放出にこの式を使

Fig. 6. Results for LTE analyses of NBS glasses

うとどうなるであろうか。局所（一次ビームの当たっている場所）の温度を室温とするとイオン放出効率が小さくなりすぎて実験と全く合わない。そこで仕事関数をいじったり、¹⁶⁾ 非常に高い局所温度を考えたり¹⁷⁾ いろいろ試みられたが結局二次イオンの放出の実験結果を Saha-Langmuir の式を用いて説明することは無理なようである。

Jurela はイオン衝撃に伴う二次イオン放出現象は、イオンの金属表面での反射に似ており、二次イオンは反射イオン同様表面と非平衡であると考えた。スパッタ原子は熱運動に比べ高速で運動しており、そのイオン化ポテンシャルは鏡像力の影響をうけて表面からの距離 x の関数として変化する。そしてスパッタ原子のイオン化の確率は Dobretsov の式を用いて次のように表わされる。

$$R^+ = \frac{B^+}{B^0} \exp \left(\frac{e[\phi - I(x_c)]}{kT} \right) \quad (4)$$

ここで B は内部分配関数、 T は温度、 ϕ は仕事関数で

ある。 x_c はスパッタ原子の電荷交換のための critical distance で I' は x_c における原子のイオン化ポテンシャルである。 x_c として格子定数の約 $\frac{1}{2}$ とする。このモデルは 8～40 keV のアルゴンイオン衝撃による金属の二次イオン放出の実験結果で験された。局所の温度として 2000～5000 K という値がえられた。

2.3 量子力学的モデル

2.3.1 Schroeer のモデル¹⁸⁾

Fig. 7. Energies of a valence electron as a sputtered atom leaves a metal surface. (Schroeer's model) ϕ is the work function; I is the ionization potential of the free atom.

中性のスパッタ原子が金属表面を離れる際、その価電子が金属の伝導帯の最上部に量子力学的に遷移することによりイオン化が行われると考える。(Fig. 7) イオン化の確率は

$$R^+ = \left(\frac{A}{I - \phi} \right)^2 \left(\frac{h\nu}{2\pi a(I - \phi)} \right)^n \quad (5)$$

ここで A は表面の結合エネルギー、 ν はスパッタ原子の速度である。 n と a は fitting parameter で実験と合うように決められる。 n は ~ 2.5 、 a は $\sim 1.5 \text{ \AA}$ の程度の値をもつ。(5)式は 12 keV のアルゴンイオンで金属を衝撃したとき放出される二次イオンについての Beske の結果¹⁹⁾ をかなりよく説明できた。(Fig. 8) 図の横軸に含まれる $\bar{v}$ はスパッタ原子の平均速度である。 $\bar{v}$ はスパッタ原子の平均エネルギーに関する Kopitzki と Stier²⁰⁾ のデータから求めた。また縦軸に含まれる A はパルクの昇華熱から求めた。

このモデルは考え方はすっきりしたものであるが、(5)式が二つの fitting parameter を含むこと、装置により n が大きく変化すること、²¹⁾ 対象が金属に限られることなどなお問題を残している。

Fig. 8. The fitting of the experimental data to eq (5). R^* were taken from the data obtained by Beske. Primaries were 12 keV argon ions incident at 45° to the surface normal. Targets were various metals. (Schroeer, Rhodin and Bradley)

2.3.2 Rüdénauer らのモデル^{21), 22)}

Rüdénauer と Gries はスパッタリングに関する Sigmund の理論^{6), 23)} と前項の Schroeer のモデルを組合せたモデルを提案した。(5)式の右辺に含まれる v/a の逆数は Schroeer のモデルでは、スパッタ原子が表面層 (~1.5 Å 程度の厚さ) を通過する際、その価電子と伝導帯との相互作用の時間を意味する量として導入された。Rüdénauer らはイオン化は厚さ d の表面結合力が作用する範囲でおこるとし、 a はスパッタ原子がこの層を通過する際の軌道の長さであると考えた。(Fig. 9) スパッタ原子の角度分布を考慮して a の平均 $\bar{a}$ を求め、スパッタ原子のエネルギー E を使って v を

Fig. 9. The trajectory of a sputtered atom passing through the surface zone. d is the thickness of the zone where the ionization occurs under the action of a surface binding force. a and v are the length of the path and the velocity of the atom in the surface zone. E is the energy of the sputtered atom after leaving the surface. (Rüdénauer and Gries)

$$v = \sqrt{\frac{2E + A}{M}} \quad (6)$$

のように表わすと(5)式はつぎのようになる。

$$R^*(E) = \frac{\frac{dN^+}{dE}}{\frac{dN}{dE}} = \left(\frac{A}{I - \phi} \right)^2 \times \left[\frac{9.14 \times 10^{-2} (E + \frac{A}{2})^{\frac{1}{2}}}{\bar{a} M^{\frac{1}{2}} (I - \phi)} \right]^n \quad (7)$$

ここですべてのエネルギーは eV 単位で、 $\bar{a}$ は Å 単位で表わすものとする。Rüdénauer らは dN^+/dE が二次イオンのエネルギー分布の測定結果と合うように (7)式の n を 1 とすることとした。

換言すれば Schroeer 式の中の fitting parameter の一つを、実測し易い二次イオンのエネルギー分布を使うことにより消去した。(7)式の dN/dE には Sigmund のスパッタリングの理論から導かれる次式を代入する。

$$\frac{dN}{dE} = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\alpha S_n(E_p)}{C_0} \frac{E}{(E + A)^3} \quad (8)$$

ここで α は入射イオンとターゲット原子との質量比に依存する無次元の量、 $S_n(E_p)$ は入射イオンのエネルギー E_p に対する Thomas-Fermi の弾性散乱断面積、 C_0

は $1.81\text{\AA}$ という定数である。

(8)を(7)に代入して

$$\frac{dN^+}{dE} = 7.68 \times 10^{-3} \frac{\alpha S_n(E_p) A^2 E(E + \frac{A}{2})^{\frac{1}{2}}}{\bar{\alpha} M^{\frac{1}{2}} (I - \phi)^3 (E + A)^3} \quad (9)$$

がえられる。単位のとり方は(7)式と同様である。この式はターゲットが純金属で垂直入射の場合に適用できる。

(9)式をエネルギー E につき積分すると二次イオンの収率として次式がえられる。

$$S^+ = 9.70 \times 10^{-3} \frac{\alpha S_n(E_p) A^{\frac{3}{2}}}{\bar{\alpha} M^{\frac{1}{2}} (I - \phi)^3} \quad (10)$$

この式は fitting parameter として $\bar{\alpha}$ を含むが、他の元素との比をとり相対収率の形にすると $\bar{\alpha}$ も消去でき、fitting parameter の全く入らない相対収率がえられる。(10)式はもともと純金属に対して求められたものであるがこれを稀薄合金や少量の不純物を含む金属に対しても拡張することができる。

2.4 分子イオンに関する Werner のモデル²⁴⁾

電子衝撃型のイオン源をもつガス試料用質量分析計で試料が分子の場合には一般に親イオンのほかにフラグメントイオンも観測される。実験条件が一定であればそれらはある定まった割合で質量スペクトルにあらわれる。このことを利用して質量分析計によるガス試料の定性定量分析が行われていることはよく知られている。Werner は二次イオン質量分析計において金属の酸化物が一次イオンで衝撃された際に生じる二次イオンのパターンが、ガス分子の場合と同様の関係にあると考えた。すなわち個々のフラグメントイオンが生じる確率は、もとの分子の結合エネルギーに依存しており、問題の分子の特性であると考ええる。このような二次イオンのスペクトルは fingerprint spectrum と呼ばれている。

Werner はクロムとその各種酸化物(Cr, CrO, Cr₂O₃, CrO₂, CrO₃)の試料を5.5keVのAr⁺で衝撃した際の二次イオンの質量スペクトルをとり、それぞれの試料についてパターン係数を決定した。これを用いて表面に各種のクロム酸化物が混在する試料の深さ方向の分析を行ない、それらの存在比を決定しうることを示した。(Fig. 10)

このような方法は他の元素の酸化物にも応用できる

可能性があり、SIMS による定量分析の一つの手法として興味深い。

Fig. 10. Depth analysis of a chromium oxide layer. The concentrations were calculated from the fingerprint spectra of phases Cr₂O₃, CrO and Cr. (Werner, Grefte and Berg)

2.5 定量分析のための経験的手法

二次イオン放出の物理的機構を明確にした上で、二次イオンの質量スペクトルをその必然的な帰結として説明できるならば理想的であるが、上述の各種のモデルはどれも完全でない。理論は多かれ少なかれ理想化され単純化された条件のもとに構成されているのに対し、現実の実験条件はきわめて複雑である。仕事関数、表面結合エネルギー、イオン化電圧などは文献から知ることができるといっても、実際にスパッタリングが行れつつある固体の表面でどのような値をとるべきかは簡単には決められない。

このようなことを考慮すると、物理的機構の詳細には立入らないで、適当な経験的手法を用いて定量分析を行うことはできないだろうかという考え方も生れてくる。

いろいろの実験条件のうちでとくに二次イオンの放出効率を大きく左右するのは試料表面の化学的状態である。とくに酸化層の有無により、しばしば二桁や三桁も二次イオン放出効率が変わることはよく知られている。

McHugh^{25) 26)} は二次イオンの放出効率が試料表面の特性に著るしく依存することに注目し、この特性をあらわすパラメーター ϵ_s を考えた。そして ϵ_s の関数として各種の元素の相対感度を定める方法を提案した。 ϵ_s はいくつかの決め方が考えられるが、その一つの方

法として質量スペクトルの中に常にえられる M^{++}/M^+ , MO^+/M^+ などを用いて表わす方法がある。同様の考え方は田村ら²⁷⁾によっても提案され、シリコン中のボロン、鉄鋼中のクロムの定量に適用され良い結果がえられた。

この方法の利点は測定の度毎に試料表面の酸化状態が異なっている、元素の相対感度に測定時の酸化状態に応じた補正が加えられることである。したがって一次イオンに Ar^+ を使っても O_2^+ を使っても、また真空度が変動しても、よく一致した検量線がえられる。

文 献

- 1) H. Liebl, *Anal. Chem.*, **46**, 22A (1974).
H. Liebl, Proc. Workshop on SIMS and IMMA, NBS Special Publication 427 (1975) p. 1.
- 2) R. E. Honig, "Adv. in Mass Spectrometry" Vol. 6, (1974) p. 337, A. R. West, Ed., Elsevier.
- 3) C. A. Evans, *Anal. Chem.*, **47**, 855A (1975).
- 4) C. A. Evans, *Anal. Chem.*, **47**, 818A (1975).
- 5) K. F. J. Heinrich and D. E. Newbury, Ed. Proc. Workshop on SIMS and IMMA, "Secondary Ion Mass Spectrometry" (1975). NBS Special Publication 427.
- 6) P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383 (1969).
- 7) P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 169 (1974).
- 8) C. A. Andersen, Proc. Workshop on SIMS and IMMA, NBS Special Publication 427 (1975) p. 79.
- 9) H. Werner, US-JAPAN Joint Seminar, Oct. 12-17 (1975), Honolulu, Hawaii.
- 10) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne, *Anal. Chem.* **45**, 1421 (1973).
- 11) M. N. Saha, *Phil. Mag.*, **40**, 472 (1920); *Z. Phys.*, **6**, 40 (1921).
- 12) H. W. Drawin, "Reactions Under Plasma Conditions", M. Venugopalan, Ed., Vol. 1, Wiley, N. Y. (1971) p. 94.
- 13) 鈴木敏子, 大橋善治, 角山浩三, 日本学術振興会第141委員会第3回 Local Meeting 資料 (1975) p. 6.
- 14) D. Newbury, US-JAPAN Joint Seminar, Oct. 12-17 (1975), Honolulu, Hawaii.
- 15) Z. Jurela, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 33 (1973).
- 16) R. C. Bradley and E. Ruedl, *J. Appl. Phys.*, **33**, 880 (1962).
- 17) H. Liebl and R. F. K. Herzog, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2893 (1963).
- 18) J. M. Schroeer, T. N. Rhodin and R. C. Bradley, *Surf. Sci.*, **34**, 571 (1973).
- 19) H. Beske, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 459 (1967).
- 20) K. Kopitzki and H. E. Stier, *Z. Naturforsch.* **17a**, 346 (1962).
- 21) W. H. Gries and F. G. Rüdenauer, *Berichte der Österreichischen Sudiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H. SGAE BER. No. 2430, PH-182 / 75* (1975).
- 22) W. H. Gries and F. G. Rüdenauer, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **18**, 111 (1975).
- 23) P. Sigmund, *Rev. Roum. Phys.*, **17**, 823, 969, and 1079 (1972).
- 24) H. Werner, H. A. M. de Grefte and J. van den Berg, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 6, (1974) p. 673. A. R. West, Ed., Elsevier.
- 25) J. A. McHugh, US-JAPAN Joint Seminar, Oct. 12-17 (1975), Honolulu, Hawaii.
- 26) J. A. McHugh, Proc. Workshop on SIMS and IMMA, NBS Special Publication 427 (1975) p. 129.
- 27) H. Tamura, T. Ishitani and I. Kanomata, US-JAPAN Joint Seminar, Oct. 12-17 (1975), Honolulu, Hawaii.