テーマ資料

(色材, 62 [3]144-152. 1989)

イオンビームによる表面分析

清水 肇*

1. はじめに

表面分析という言葉はここ 20 年の間に急速に使われるようになった。材料における表面や界面の果す役割の重要度が認識されるにつれ、表面・界面の分析の必要性が高まってくると思われる。多くの表面分析ではイオン、電子、光などの励起ビームを用いるが¹⁾、なかでもイオンはエネルギーのみならず運動量を持つため、電子や光とは異なった相互作用をもたらす。ここでは分析法の基礎となるイオンと表面との相互作用、イオンを用いた代表的な分析法の現状を紹介するとともに、われわれのグループで進めている新しい分析法を含めて今後の展望を述べてみたい²⁾。

2. イオンと固体表面との相互作用

種々のイオンを固体表面に照射すると、図-1 に示すように表面から中性原子、イオン、電子、光などが放出される。これらの種類、エネルギー、角度分布などを解析することで、固体表面近傍のみならず表面から内部にかけての原子分布等の情報が得られる。この相互作用は、入射イオンの種類、基板材料との組み合わせ、イオンエネルギー等によっても複雑に変わるため、ここではイオンによる表面分析法の理解に必要な最少限の記述にとどめる^{3,4)}。

数十 eV 以上のエネルギーを持つイオンを固体表面に照射すると、イオンは表面から内部に侵入し、結晶格子の位置にある原子と衝突し散乱される。この過程には 2 通りある。低いエネルギー領域では原子を鋼体球とみなせる古典力学的な弾性散乱が主であるのに対し、高エネルギー領域では電子との相互作用による非弾性散乱が主体となる。入射イオンは散乱を受けながら運動を停止

する一方、格子原子をはじき出し、この原子も同様の散乱を繰り返して新たに原子をはじき出す。このように衝突回数が増加してゆく過程はカスケード(小滝の意)と呼ばれる。イオンは電子に比較すると、 10^3 倍以上も質量が大きく、散乱に伴って格子原子をはじき出すため古くから照射損傷というややネガティブな意味合の強い呼び方をされ、特に放射線や原子力関係の分野で研究がされてきた⁵⁾。しかし最近では材料評価や作成の分野にとってイオンの利用は不可欠と考えられるようになって来ている⁶⁾。

固体内でのイオンの散乱状態を直視出来ないで、計算機によるシミュレーションが試みられている⁷⁾。図-2 は 5 keV の Ar イオンが銅のアモルファス試料に入射した場合の結果で、(a) 図は入射した Ar の軌跡を描いている。(b) 図は弾き出された銅原子の散乱の様

図-1 イオンと固体表面の相互作用

〔氏名〕 しみず はじめ
 〔現職〕 電子技術総合研究所 極限技術部表面制御研究室長
 〔趣味〕 音楽、洋ラン
 〔経歴〕 昭和45年東京大学大学院理学研究科 化学専攻 修士課程修了、同年 電子技術総合研究所入所、昭和52年～54年、ミュンヘン大学物理化学研究所客員研究員

昭和 63. 11. 22 受理

Surface Analysis by means of Ion Beam
 Hazime SHIMIZU

* 電子技術総合研究所 極限技術部表面制御研究室
 つくば市梅園 1-1-4 (〒305)

図-2 固体表面に入射した Ar イオンの散乱の計算機シミュレーション⁹⁾。(a)アルゴンイオンの飛程, (b)格子点から弾き出された銅原子の散乱, (c)スパッタリングによって表面から飛び出す原子。入射イオンによって表面から 80~100 Å 程度の領域が乱されるが、スパッタ原子そのものは表面 1~3 原子層の情報を伝える。

子で、Ar よりはるかに数多く衝突の増殖が起っていて、このカスケードの挙動がイオンと表面との相互作用で重要になることが多い。(c)図は表面から飛び出すスパッタ銅原子についてのみ描いたものである。表面数原子層の領域から発生していることがわかる。

スパッタ現象はイオンとターゲットの組合わせによって程度の差はあれ常に認められる⁸⁻¹⁰⁾。高融点金属を蒸発させて薄膜を作ることは困難であるが、イオンスパッタリングを利用すれば容易である。研磨の困難な非球面レンズの作成にイオンミリング法を応用したり、細く絞って局所領域の加工が行えるのもイオンスパッタリング現象の特徴である。表面分析ではイオンの剝離効果によって放出される粒子の種類、数を測定することで、局所分解能や高感度性といった特徴以外に深さ方向分布に関する知見が得られる利点がある。この他に高速イオンを使った場合には、スパッタ現象が起らずに非破壊で深さ分析が行えるという特色もある。

2.1 スパッタリング

スパッタリング現象についてやや定量的に述べてみる。弾き出される原子は表面結合エネルギーより大きな運動エネルギーを持ったもので、Sigmund は固体の結合エネルギーを昇華熱 (Vs) に置き換えてスパッタ率 S (atoms/ion) を次式で示した⁹⁾。

$$S(\text{atoms/ion}) = 0.042 \frac{\alpha(M_2/M_1)S_n(E)}{U_s} \quad (1)$$

ここで $\alpha(M_2/M_1)$ は入射イオン (M_1) とターゲット

図-3 400 eV Ar⁺ イオンによるスパッタ率。原子番号に対して周期性が認められ、昇華熱の逆数と良く対応する⁹⁾。

(M_2)の質量で決まる定数、 $S_n(E)$ は核阻止断面積である。単体に関して(1)式はかなり良く合うが、合金や化合物に関しては他の複雑な要因も作用して理論的な説明はむずかしい。もっとも実用的には多元系の方が重要な事も多く、研究が盛んに進められているのが現状である。

図-3 は 400 eV の Ar⁺ イオンに対する各種単体原子のスパッタ収率を示したもので、原子番号に対して周期性が見られ、この傾向は昇華熱の逆数をプロットした結果と類似性がある。Mo, Ta などの金属のスパッタ収率が小さい事は理解しやすいが、Al, Si, C といった物質も比較的小さい点は興味ある事である。

スパッタ率のイオンエネルギー依存性を模式的に示すと図-4 のようになる。ある程度のエネルギーの増加に対してスパッタ率は増えるものの、それ以上ではカスケードの発生がより深い領域に移るので、表面近傍への散乱が少なくなりスパッタ率は小さくなる。

スパッタ率の最大値を与えるエネルギーは物質によって差があるが大体数十 keV である。またイオンの入射角によっても支配され、斜入射ではカスケードが表面近傍で発生しスパッタ率は増大する。その範囲は 60°~80° ぐらいで、それ以上では急激に小さくなる。ただし対象物質によって入射角依存性はかなり異なり、理論的研究の 1 つの興味となっている。特にイオンを使う分析装置では複雑な構造上の制約からイオン銃と試料との間に、ある角度を付けざるを得ない場合も多く、次に述べる放出粒子の角度分布同様、定性・定量といった点で分析には重要な意味を持つことがある。

飛び出す粒子の角度分布は、固体内でカスケードが十分発生すれば $\cos \theta$ 則に従うものと考えられる。実際数 keV の希ガスイオンではそのような分布を示すが、低速になるとアンダー $\cos \theta$ 則となる傾向がある。ま

図-4 単結晶および多結晶銅のスパッタ率の入射アルゴンイオンエネルギー依存性。図は種々の実験値を合わせて作成した。結晶方位によって2〜3倍異なることがわかる。

図-5 13.5 keV O^- イオンで種々の固体表面を衝撃したときの正2次イオンの収率¹³⁾

た合金では成分元素によって選択性がある、結果的に方向によって組成が変わって測定されることもある^{11,12)}。今のところその理由は十分明らかにされておらず、むしろ複雑な放出分布測定から固体内での散乱の理論的研究の基礎を確立する必要がある。

2.2 2次イオンの発生

スパッタリングで放出される2次粒子の大部分は中性であるが、10%程度の部分は正負のイオンで占められる。表面分析という点では、この正負の2次イオンが重要な役割を果たしている。2次イオンの発生機構には不明な点がかなりあるが、大まかに中性原子が表面から飛び出す際に表面近傍の電子親和力や仕事函数などによって大きく支配されることが知られている。このことは表面の化学状態に敏感に2次イオン収率が支配されやすいことを示し、定量分析を行ないにくいという欠点にもつながっている。

図-5は2次イオン収率の相対的な変化を示したものである¹³⁾。スパッタ率が10倍程度の差しかないのに対し、2次イオン収率は $10^3 \sim 10^4$ 倍も開きがある。この傾向は負イオンに関しても認められる。2次イオンの収率の周期性が何で決まるかも良く説明出来ない上に、入射イオンの種類によっても左右される。たとえば、表面を O_2^+ , O^- イオンで衝撃すると Be, Mg, Ca の正イオンは増殖される。一方、 Cs^+ イオンを用いると C, O, S, Se, As などの負イオンの収率が向上する。このため高感度分析という視点から希ガス以外に各種活性イオンが重視されることになるのだが、その影響が各元素ごとに異なるため、多元素の定量分析という点ではやや話が複雑になるケースも多い。また2次イオン収率にはマトリックス効果というものがある。A, B 元素の組み合わせにより個々のイールドが強められたり逆に弱められたりするケースが認められる。しかもその度合は組成にも影響されるため、種々の試料による詳細な検討が地道に行われている。スパッタリングの研究という視点からも後に述べる中性原子を利用した質量分析法 (Sputtered Neutral Mass Spectrometry: SNMS) は SIMS と相補的な役割を果たすものとしても期待されているといえる¹⁴⁾。

2.3 イオンの散乱

固体表面に入射したイオンが表面原子と衝突してエネルギーを失って散乱する。そのエネルギーの損失の度合を測定して表面に存在する原子の種類や結晶性を評価するのがイオン散乱分光法 (Ion Scattering Spectroscopy: ISS) である。用いるエネルギー範囲によって低速 ISS と数百 keV ~ MeV のイオン加速器を使うラ

図-6 表面でのイオンの散乱の際に生じるシャドー・コーン。シャドー・コーンによって隠された原子はイオンの散乱に寄与しない。

ザフォード背面散乱分光法 (RBS) とに分けられる。両者では、イオンはエネルギーによって散乱のされ方が異なり、得られる情報も差があるのは当然であるが、その他に前者では小型実験装置による自作も不可能ではないのに対し、後者は装置が極めて大がかりで高価であることから、今までは半導体用材料など限られた分野での利用が主であった。最近簡易型のものも開発され、その利用範囲は急速に広がっている。

入射イオンが格子原子で散乱される様子を図-6に示した。低速イオンは弱いポテンシャルで散乱されるため、シャドー・コーンと呼ばれる領域の背後に位置する原子は散乱には寄与しない。このことから入射イオンの角度ならびに検出器の位置を変えることで表面原子の位置 (表面欠陥) に関する情報が得られる。また、低速 ISS に用いるイオンのエネルギーは格子原子の周囲を回わる電子の速度と同程度であるため、イオンは電子雲をかすめる際に中性化されてしまう。このため、散乱してきたイオンは表面で1回のみの衝突を経て来た確率が高い。言い換れば、イオンは多重散乱の可能性が低く、表面第1層のみの情報を伝えることになる。しかも500 eV ~ 1 keV 程度の He イオンを使うので、表面をスパッタリングで剝離する度合が小さいこともこの分析法の特徴である。

一方、RBS では MeV 程度までの H^+ , He^+ を用いるので、イオンは当然表面から数 μm まで侵入する。原子核による弾性散乱は少なく、衝突を起した原子は直すぐ進み表面から飛び出す。この散乱過程でのエネルギー損失は原子核周辺の電子雲の励起によるものである。このため散乱イオンのエネルギー損失から物質の種類と表面からの分布状態に関する情報が得られる。エネルギー分析の精度から深さ方向の距離に関する分解能は15

nm 程度であるが、高速イオンのスパッタ率が非常に小さいのでは非破壊分析が可能である。

3. イオンビームによる表面分析

3.1 2次イオン質量分析法

2次イオン質量分析計 (SIMS) は、大まかに分けると1次イオンを照射するイオン源及びイオン銃、発生した2次イオンの質量分析部からなる。SIMS には、入射イオンを細く絞って局所分析能力を高めた dynamic SIMS と、広い部分にイオンを照射して深さ方向の分解能を高める static SIMS の2通りの考え方がある。前者では輝度の高いデュオプラズマトロン型のイオン銃を使用し、ミクロン程度のイオンビーム径が得られるのに対し、後者では通常の熱電子衝撃型の簡易型イオン銃を用い mmφ~数百 μmφ のやや太いビーム径を得ている。イオン検出部も質量分解能が高い磁場型と簡易型として四重極子マスフィルターを使う方式とがある。前者は専用機に多いのに対し後者はオージェ分析装置やX線光電子分光装置などに付属させて使われるケースも多い。この他に2次イオンの検出方法に投影型と呼ばれるものがある。入射イオンビームを細く絞ることなく局所分析が可能で、最近の大型装置の主流になりつつある¹⁾。

図-7 は洗浄処理を行った Si ウエハの SIMS による分析結果である。半導体関連材料の洗浄処理は最も厳しいものと普通は考えられているが、多数の不純物が確認される。CH は炭化水素 (脂肪分など) 系から出たものであり、Ca⁺, K⁺, Cl⁻, S⁻, F⁻ などのイオンなどは一般的に認められる。もっとも Na⁺ イオンは2次イオン率が高いのでこのまま組成を反映している訳ではない。SIMS の定量測定は先にも触れたようにかなり困難な点も多いが、図-8 に示すように標準試料を用いた検量法では比較的良好な結果も得られる。図-7 は鋼にドーブした種々の元素に対するものであるが、半導体関係では Si 中の不純物による定量測定が行われている。しかし他の分野の試料で ppm レベルの議論が行えるものは少なく、恐らくその分野でのニーズが高くないことが大きな理由と思われる。しかし多くの表面・界面の問題は複雑な材料であり、腐食などの場合は様々な化学状態の物質が混在していて、一般的には定量的な議論は必ずしも容易とはいえない。

SIMS の応用範囲はかなり幅広くなっているが、なかでも有機物や生物試料への試みが最近報告されている。天然有機物は分子量も大きく、その構造を決めることは

図-7 シリコンウエハ表面汚染物質の SIMS による分析例。一次イオン: Ar⁺ 8 keV, Ip: 0.5 μA, スポット径: 1 mm 真空度: 2×10⁻⁷ Torr. (上図)正イオン, (下図)負イオン

図-8 SIMS による鋼中の微量不純物の検量線。1次イオン Ar⁺: 1~10 ppm 程度まで直線性が認められる。

¹⁾ この装置はカメカジャパンで取り扱われている。

図-9 ポリ(α-メチルスチレン)のSIMSスペクトル。種々の重合度(n)に対応するマススペクトルが認められる。

かなり大変で、しかも含まれる微量原子が重要な役割を荷っている場合も多い。イオンスパッタ法は難揮発生物質にも応用出来る。図9は Poly-methylstyren のスペクトルで

の種々のnに対するスペクトルが得られている¹⁶⁾。同様にポリスチレン、ナイロンなどの分析結果が報告されていることから、塗料などへの分析応用は可能であろう。ただし有機物などの絶縁物では、イオンのチャージアップ効果を無視することが出来ないことがある。この現象には材料の導伝率やイオンの入射角、2次電子及び2次イオン収率などが複雑に寄与する。実験的には電子シャワーを付けて電荷の中和を計って解決している事が多いが、中性原子を照射系に用いる試みも最近はなされ始めている。この欠点を補う手法として表面に Nd:YAG レーザの4倍波(266nm)を数μm程度に絞って照射し表面にプラズマを発生させて試料をイオン化するのがレーザマイクロプローブ質量分析法(LMMA)である。高分子や岩石などにも応用され、ppmレベルの不純物の定量も実証されている。しかし表面に数μm³程度の穴があくので表面分析法とはいえない。

3.2 低速イオン散乱分光法

イオン散乱分光法(ISS)は表面第1層の組成や表面欠陥が解析出来る手法であり、装置もそれほど複雑ではないものの、実用的な分析法としてよりはむしろ純粋な表面科学の分野で利用されていることの方が多い。たとえば表面原子の欠陥、吸着状態、表面原子配列の測定な

図-10 Si(111)単結晶及びBr₂を1原子層吸着した表面からのHe⁺(1000eV)の散乱スペクトル。Br₂の吸着によりSiのピークは非常に小さくなり、ISSが最外表面に敏感であることがわかる。

どを挙げる事が出来る。図-10はSi(111)上に単原子層吸着したBr₂による表面組成の変化である¹⁷⁾。質量Mの表面原子で散乱したイオンのエネルギー、(E)は、入射イオンの質量とエネルギーをM₀、E₀とする

$$E = E_0 \left(\frac{M_0}{M_0 + M} \right)^2 \left[\cos^2 \theta + \left(\frac{M^2}{M_0^2} - \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right]^2 \quad (2)$$

と表わされる。ここでθはイオンの散乱角でθ=90°の場合は単純にEを求めやすくなる。検出感度としては10⁻³モノレイヤー程度あり、たとえば分子線エビタキシン法などのモニターとして使えそうである。しかし(2)式からわかるようにMの差が小さいものをエネルギー差ΔEだからで区別することは困難であることが実用上の制約になっている。ピークの分離を大きくする上ではNe⁺やAr⁺のイオンの利用も可能だがスパッタリング効果は無視出来ない。また信号強度を増す上ではイオン

図-11 RBS 法による Si (基板)+Au (90nm の膜) のスペクトル (a) 熱処理前, (b) 熱処理後 (Au 膜表面に SiO₂ が生成される)

化エネルギーが小さいため、中性化の確率が低い Na⁺ イオンなどのアルカリ金属イオンを利用する試みも増えている。しかし多重散乱の効果が逆に多くなるので解析上は複雑になる。表面最外層に敏感という特色があるものの、先にも触れたように汎用分析とはなりにくく市販の装置も特注品を除けばほとんど無いのが現状である。

3.3 ラザフォード背面散乱分光法

ラザフォード背面散乱分光法 (RBS) は成分元素の同定とそれらの深さ方向分布測定を同時に、しかも非破壊で行えるため近年急速に導入が進んでいる。加速器部分がコンパクトになり従来の大型装置というイメージがかなり薄まってきているといえる。また研究室レベルではビームのマイクロ化による局所分析、静電エネルギーアナライザーの分解能向上による表面敏感な装置の開発といった注目すべき話題が多く、RBS の応用という点で今後の発展が低速 ISS より期待されてくるかも知れない。

図-11 は Si 上のオーミックコンタクトの信頼性を左右す Si(111) 界面での金の拡散挙動を 200°C の熱処理に対して測定したものである¹⁸⁾。入射イオンに He⁺ を

使っているため、関与する原子の質量は $M_{Au} > M_{Si} > M_{He}$ となるため背面散乱したイオンのエネルギーは $E_{Au} > E_{Si}$ となり、ピーク位置が決まる。Au のピークの大きさは Au の膜厚で決まり、Si 界面に近い原子は低エネルギー側に出る。つまり膜厚が大きければそれだけ非弾性散乱過程が大きくなる訳で、この散乱阻止能は物質ごとに決まっているので、この値を使えば膜厚の評価が出来ることになる。200°C で大気中で加熱すると図-9 の (b) のようになる。金のピークが細くなり SiO₂ 膜中の Si ピークが検出され、また SiO₂ 中の O ピークも新たに散乱に寄与する。ピークの位置関係から次のように解釈出来る。Au と Si のピークが低エネルギー側にずれていることは、He⁺ が一度エネルギーを失ってから Au で再度散乱されることを示し、Au 膜上に SiO₂ の被膜が形成されていると結論出来る。Si の融点は 1,400°C であるにもかかわらず僅か 200°C でも拡散し、SiO₂ 膜を形成してしまう。LSI 材料として重要な Si/Au 系の研究に RBS による非破壊、深さ方向分析の有用性が示されている。

RBS の応用は多層薄膜の組成解析や界面の乱れの評価、表面近傍での結晶性の評価あるいはイオン注入不純物プロファイルの測定といった多方面に広がっている。先にも触れたように装置そのものが大がかりであること、いい換えればランニングコストが高いため、手軽に依頼分析などがしにくいというのが現状である。

4. 今後の展望

表面分析法の進歩につれて、表面の微小領域に対する分析能や極微量の不純物検出といったことに期待が高まっている。たとえばエレクトロニクス材料を扱う分野では 1 μm 以下の微細加工が行われ、不純物量も ppm ~ ppb のレベルが議論されている。オージェ電子分光法 (AES) では 50 nm レベルの位置分解能で分析が実用化されているものの、イオン分野では 1 μm が一つの目安となっていて、あまり進歩がなかった。スリットで絞った細いイオンビームを使っても、表面から発生する信号が減少しスペクトルの S/N 比が悪くなるので実用上は利点が少なくない。

この欠点を補う手段として SIMS に液体金属イオン源の利用¹⁹⁾、信号の多チャンネル検出方式²⁰⁾、レーザーイオン化法等が最近研究され始めている。ここでは、マイクロビームアナリシスとレーザーイオン化質量分析法について紹介して今後の展望としたい。

4.1 マイクロビームアナリシス

液体金属イオン源とは、タングステン等の高融点金属

の先端を細く鋭がらせてその上に Ga, Sn などの比較的融点の低い金属をコートし、熱及び強い電界をかけて先端から Ga, Sn イオンを取り出すものである。イオンの絶対量は多く取れないが点光源であるため微小スポット ($1\mu\text{m}$ 以下) を得るのに適している。このイオン源を用いてサブミクロン SIMS の試作機の開発が進められてはいる。ただし高輝度イオン源を用いても、分析に必要な信号を得るための試料からの2次イオン数そのものは変わらないので、結局試料剥離に必要な入射イオン総数は変わらない。イオンの検出系の高感度化を計らない限り、本当の意味でのマイクロビームアナリシスは不可能であるともいえる。

この目的のために質量分析部に多チャンネルイオン検出が可能な Mattauch-Herzog 型質量分析器を用いる手法があり、液体金属イオン源と組合わせたものが試作されている。しかし、質量分解能を高めるためにはチャンネル数を多くする必要があり、当然信号検出用エレクトロニクスのコストが高くなり、一般的に普及する見通しは得られていない。

RBS に関しても $1\mu\text{m}\phi$ 程度のビームの利用が可能になり、たとえば Si 上の Al の配線の分布を測定した例が報告されている。しかし微量分析という点では必ずしも能力を伴っているとは考えにくい。ただし SIMS の場合と異なって、RBS では入射イオンの反射を測定しているので、一次イオンに高輝度ビームを使えば S/N 比を損うことなく非破壊マイクロビームアナリシスが可能になる可能性がある。このためには、He, H_2 などのガスを先に述べた針先でイオン化する高集束ガスイオン源の開発が不可欠である。ガスイオン源は液体金属イオン源とは異なってタングステン等の金属チップを液体ヘリウム温度まで冷却し、この先端の強電界でガスがイオン化される原理に基づく。装置は極低温クライオスタットを使用する点や集束用の低収差レンズの利用など今後実用化を進める上では解決すべき点が非常に多い。

4.2 光イオン化質量分析法

前項でも触れたように、本格的なマイクロビームアナリシスの実現は検出系の能力向上を抜きには考えられない。この目的のためにわれわれのグループではエキシマレーザを SIMS に導入し、スパッタリ中性原子をイオン化して高感度分析の可能性を検討している。

スパッタリングで放出される粒子の大部分は中性原子で、2次イオンの 10~100 倍も多い。中性粒子のままでは質量分析が出来ないので、高周波放電や電子ビームによるイオン化の試みがなされてきた。もし 100% イ

図-12 レーザーイオン化質量分析装置。飛行距離 2 mm の飛行時間型質量分析管付。XeCl エキシマレーザの出力は 300 mJ は焦点距離 50 cm のレンズで約 $0.2\text{mm}\phi$ に焦光している。

オン化出来れば、10~100 倍の高感度化が計れるはずである。実際には高効率なイオン化は困難で実験室レベルの研究に止まっていた。

最近エキシマレーザの大出力のものが市販され始め、この光を集光したときに起る多光子イオン化現象を中性原子の検出に利用することが可能になった。多光子イオン化とは、光子密度が高い空間、いわば光子の海に原子が浮んでいるような状態では同時に 2 個以上の光子の吸収が起こり、入射光の波長のもつエネルギーより高い状態へ原子が励起してイオン化する現象を指す²¹⁾。市販の ArF エキシマレーザ (193 nm) の 500~600 mJ のものを使えば、He, H_2 など何種類の原子を除いてイオン化を 100% 近い確率で起すことが出来ることが予備実験で確められている。

図-12 は電総研で開発している装置の模式図である²²⁾。エキシマレーザから出た光をレンズで約 $0.3\sim0.2\text{mm}\phi$ の径に絞り、スパッタ粒子の発生空間に照射すると、イオン化が起る。このイオンを加速して飛行時間型質量分析計 (TOF) で検出する。TOF はレーザのパルスに同期してイオンをほぼ同時に検出出来るので、試料の有効利用が可能である。イオン種が多くなるほどこの利点が生かされる。現在の質量分解能は 400~600 程度で四重極子型マスフィルタより性能は上である。またレンズ系なども簡単であるため、イオンの透過率が高いことも高感度性という点で有利である。ただしイオン化空間が $0.3\sim0.1\text{mm}\phi$ であるため、中性原子を有効にイオン化するためには試料表面近傍までレーザを近づける必要がある。

現在の最も進んだ装置では、ppm レベルの不純物の検出が実証されている。レーザに同期したパルスイオン

源を利用すると, ppm レベルの測定には 10^{-4} ~ 10^{-5} モノレーヤーの剝離で十分な S/N 比が得られるという。この高感度性は中性原子の利用, TOF による多種イオン同時検出によるもので, このようなシステムにはサブミクロン径のイオンビームを用いても十分な性能が得られるものと期待される。われわれのグループでは先に述べたガス集束イオン源との組合わせの可能性を検討しつつ研究を進めている。

5. お わ り に

イオンを用いた表面分析法の原理の理解に必要なイオンと固体表面との相互作用, 分析法の応用例, 今後の展望を筆者が研究を進めている分野を中心に紹介した。色材料協会の会員諸氏の関与している分野と筆者の専門領域との間の重複の度合いが小さいため, 必ずしも期待に答られてないかも知れない。ここで紹介したイオンによる表面分析法が何らかの参考になるのではないかと念じつつ筆を置くことにする。

文 献

- 1) 染野 檀, 安盛岩雄編: “表面分析” (講談社, 1976)
- 2) 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)
- 3) 志水隆一, 山村泰道, 松波紀明, 森田健治, 西堂雅博, 伊藤憲昭: 応用物理, 50, 470 (1981)
- 4) 山村泰道, 志水隆一, 清水 肇, 伊藤憲昭: 真空, 26, 69 (1983)
- 5) 石野 葉: “照射損傷” (東京大学出版会, 1979)
- 6) 清水 肇, 牧田雄之助, 佐藤卓蔵: 応用物理, 57, 522 (1988)
- 7) T. Ishitani and R. Shimizu: *Appl. Phys.*, 6 (1975) 241
- 8) 金原 榮: “スパッタリング現象” (東京大学出版会, 1984)
- 9) R. Behrish: “Sputtering by Particle Bombardment I” (Springer-Verlag, Heiderberg, 1981)
- 10) R. Behrish: “Sputtering by Particle Bombardment II” (Springer-Verlag, Heiderberg, 1983)
- 11) S. Ichimura and H. Shimizu: *J. Nucl. Mater.*, 128 & 129 (1984) 601
- 12) H. Shimizu, S. Ichimura, H. Murakami and H. Agari: *J. Nucl. Mater.*, 145~147 (1987) 408
- 13) H. A. Storms, K. F. Brown and J. D. Stein: *Anal. Chem.*, 49, 2023 (1977)
- 14) 清水 肇, 一村信吾: 応用物理, 55, 384 (1986)
- 15) A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer and H. W. Werner: “Secondary Ion Mass Spectrometry” (Wiley Interscience, 1987)
- 16) A. Benninghoven 編: “Ion Formation from Organic Solids IFOS III” (Springer-Verlag, Heiderberg, 1986) p.74
- 17) H. H. Brongersma and T. M. Buck: *Nucl. Instrum. Methods*, 132, 559 (1978)
- 18) A. Hiraki, E. Lugujo, I. W. Mayer: *J. Appl. Phys.*, 43, 3643 (1972)
- 19) A. Benninghoven 編: “Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV” (Springer-Verlag, Berlin-Heiderberg 1984). p.133, p.138
- 20) 尾張真則他: 日本学術振興会 “マイクロビームアナリシス第 141 委員会” 資料 No. 536 (1986 年 9 月 16 日)
- 21) C. H. Becker and K. T. Gillen: *J. Vac. Sci. & Technol.*, A3 (1985) 1347
- 22) H. Shimizu, H. Hashizume, S. Ichimura and K. Kokubun: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L502 (1988)