

OVERVIEW (1)

最近のSIMSによる表面分析

田 村 一 二 三

日立製作所 中央研究所 〒185 国分寺市東恋窪1-280

(1980年5月20日 受理)

Recent Progress in Surface Analysis by SIMS

Hifumi Tamura

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280 Higashi-Koigakubo, Kokubunji, Tokyo 182

(Received May 20, 1980)

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) provides a unique capability for performing three-dimensional microchemical characterization with a single instrument.

In using SIMS to investigate the composition of solids the sample is sputtered away by ion bombardment. The sputtered particles immediately ejected as ions are characteristic of the sample composition. When separated in a mass spectrometer, these ions can be used in principle for quantitative analysis.

The production of these secondary ions, some recently developed ion probe instrumentation, some new analytical techniques, and some new analytical applications are briefly described.

1. はじめに

最近、各種製品の寿命および信頼性の向上および新機能の開発などに関連してそのもととなる材料や素子に対してより高度の要求が出されるようになってきた。すなわち材料の表面および微小部における物理化学的性質および電気的性質などのいわゆる材料のキャラクタリゼーションを知ることおよびそれらの諸性質を事前に制御することが重要課題になってきた。

このような観点より、種々の表面および微小部の解析法が開発され、それぞれの固有の分野において威力を発揮している。ここに解説する二次イオン質量分析法 (SIMS) も表面分析の一端を荷うべく開発された解析法といえよう。

Table 1 に各種分析法の特性の一部について比較を行った結果を示す。各分析法はそれぞれ原理

的に異っており且つ固有の特徴を有しているので、厳密な比較は困難であり、Table 1 は大体の目安を与えるに過ぎない。

ここでは省略したが、電界イオン顕微鏡⁽¹⁾や反射高速電子回折法 (RHEED)⁽²⁾などの分析法も表面第1層の研究に欠かせない表面解析技法といえる。

SIMS の基礎研究⁽³⁾は古くから進められていたが、最初に製品化されたのは1969年であり、比較的歴史の浅い分析技法である。

高エネルギー (数 keV ~ 20 数 keV) のイオンを固体表面に照射すると入射一次イオンは固体内原子とカスケード衝突を起し、その結果、Fig. 1 に示すように試料原子に基づく中性粒子、電子および正、負両イオンが放出される。SIMS は固体表面から放出される試料原子による二次イオンを直接質量分析計にかけて元素分析する分析技法で

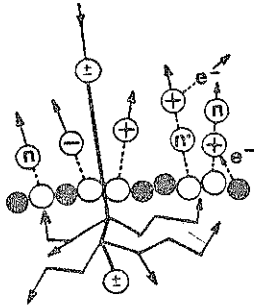
Table 1.

A comparison of the techniques for surface analysis.

TECHNIQUES*	COVERACE	LATERAL ANALYSIS (RESOLUTION)	DETECTION LIMITS (ATOMIC FRACTION)	QUANTITATION	
				ABSOLUTE	STANDARD
EPMA	Li ~ U	$\geq 1 \mu\text{m}$	10^{-3}	NO	NEEDED
AES	Li ~ U	$\geq 1 \mu\text{m}$	10^{-3}	NO	NEEDED
ESCA	Li ~ U	$\geq 1 \text{mm}$	$10^2 \sim 10^{-3}$	NO	NEEDED
BS	Li ~ U (2MeV $^4\text{He}^+$)	$\geq 1 \text{mm}$	$10^{-1} \sim 10^{-4}$	YES ($\pm 5\%$)	HELP IN SOME CASES ($\pm 2\%$)
ISS	Li ~ U	$\sim 0.1 \text{mm}$	$\sim 10^{-2}$	NO	NEEDED
SIMS	H ~ U	$\geq 1 \mu\text{m}$	$10^{-4} \sim 10^{-8}$	NO	NEEDED

* EPMA : ELECTRON PROBE MICRO ANALYSIS
 AES : AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY
 ESCA : ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS
 BS : ION SCATTERING SPECTROSCOPY
 SIMS : SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY

primary ions



n ; neutral particles
 + ; positive ions
 - ; negative ions
 e⁻ ; electrons

Fig. 1.

Schematic representation of an energetic ion—solid interaction and the sputtering process.

ある。特に微小領域の分析ができるようにした装置を IMA (Ion Microprobe Analyzer), IMMA (Ion Microprobe Mass Analyzer) および IMS (Ion Microprobe Spectrometer) と呼んでいる。

本分析法は固体の微小領域の元素分析ができるという点では EPMA (Electron Probe Micro-

Analyzer)⁽⁴⁾ にまた固体表面より直接放出される二次イオンを信号として利用するという点ではスパーク形質量分析法^{(5),(6)} に類似している。また得られる情報が固体表面の元素分析にあるという点で AES (Auger Electron Spectroscopy)⁽⁷⁾ や ISS (Ion Scattering Spectroscopy)⁽⁸⁾ などと比較される。

SIMS は Table 1 に示したように他の類似分析法に比較して次のような特徴がある。

- (1) 水素を含む全元素の高感度分析が可能である。
- (2) 数 10 Å 以下の表面層の分析ができるとともにバルクの分析も可能である。
- (3) スパッタ現象をとまなうので、深さ方向を含めた三次元分析が可能である。
- (4) 質量分解能が高く、元素同定が容易である。
- (5) 元素の同位体分析が可能である。

SIMS には、上記のような多くの特徴があるにもかかわらず二次イオン放出過程の多様性より、未だ定量分析法が確立されるに至っていない。このような観点より、昭和 49 年に日本学術振興会第 141 委員会が発足し、活発な討論が行われている。この間、米国の NSF (National Science Foundation) との協力により二回にわたり SIMS に関する日米セミナーが開催された。一方 Münster 大学

の Benninghoven を代表とする国際学会も発達し、国際的な情報交換も行われ各国で意欲的に研究が進められている。

本総説では、装置の概要、二次イオン放出過程、定量分析法、各種分析モードおよび最近の応用例について詳細に述べる。

2. 装置の概要

SIMS の一例を Fig. 2 に示す。⁽⁶⁾

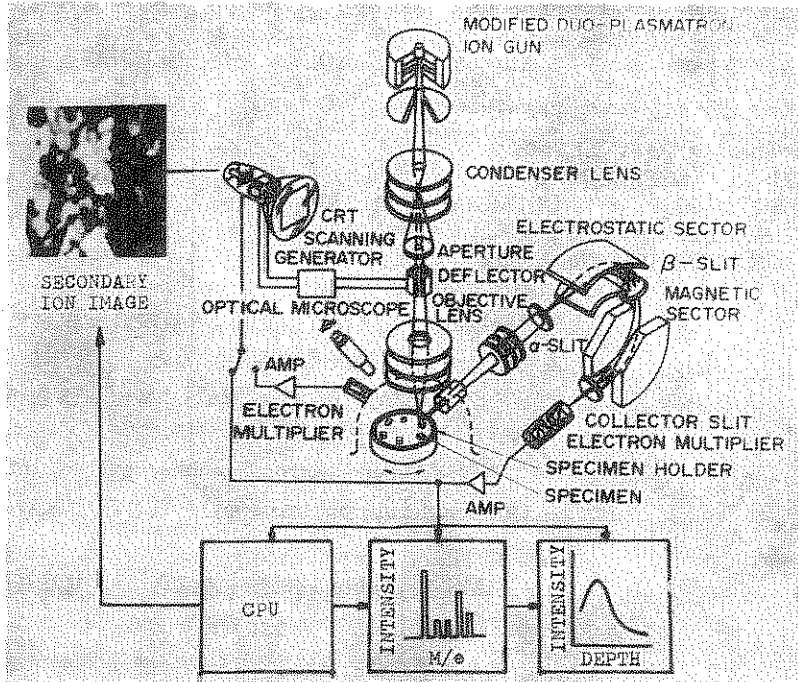


Fig. 2.

Principle of secondary ion mass spectrometry.

SIMS は主として一次イオン照射系、二次イオン質量分析計および二次イオン像観察系により構成されている。一次イオン照射系は、イオン源、イオンビームを試料上に集束させるためのレンズ系およびイオンビームを偏向、走査させるための偏向系などより構成されている。二次イオン質量分析系としてはセクタ形電磁場を備えた二重収束形質量分析計または高周波電界を利用したマスフィルタが利用されている。イオン像観察系には走査形⁽⁶⁾と写像形⁽⁶⁾の二つの原理的に異った方法が採用されている。前者は Fig. 2 に示したような構成になっており、特定二次イオンを映像信号と

して走査像を観察する形式のものであり、後者は、試料より放出された二次イオンを質量分析計により特定イオンに分離し、その後拡大レンズ系を通して試料表面の元素像を得る方法である。一次イオン種としては一般に Ar^+ 、 O_2^+ 、 O^+ 、 N_2^+ などが利用されている。

Fig. 2 に示したように、分析モードとしては主に次のものが上げられる。

(1) 表面およびバルクの微量分析

(2) 特定元素の深さ方向分析

(3) 二次イオン像による元素の二次元および三次元分布の観察

最近、特に半導体分野で上記(1)の感度向上を指向して一次イオンとして Cs^+ が利用されている。^{(3),(4)} Cs^+ 源としては Cs を含有する多孔質タンゲステンを約 1200°C に加熱し、吸着 Cs を熱電離させ Cs^+ を取り出すいわゆる表面電離現象を利用する。このイオン源は質量分析分野で古くから利用されていたものであり、特に新しいものではない。しかし陰性元素の負の二次イオン化率が著しく向上するので、半導体分野では有

効な手段と考えられる。⁽⁶⁾

深さ方向分析(2)は SIMS の一つの重要な分析モードであり、測定深さ、精度および迅速性などを考慮した多くの分析技法が開発されている。

Fig. 3 に最もよく利用されていると思われる“Electronic Aperturing”法を示す。この方法は試料上の分析領域を含む一定範囲を一次イオンビームで走査し、先ず一様エッチングを進め、次に二次イオンの信号をエッチング面の中央部のみから取り出し高い精度で深さ方向の分析を行うためのものである。

Fig. 4 に SIMS の定量化の向上に重要と考え

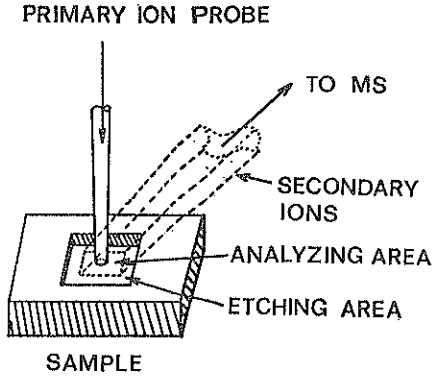


Fig. 3.

Electronic aperturing technique.

られる全イオンモニタ法の原理を示す。図のように全イオンモニタ装置はセクタ電場とセクタ磁場の間に設けられている。⁽¹³⁾

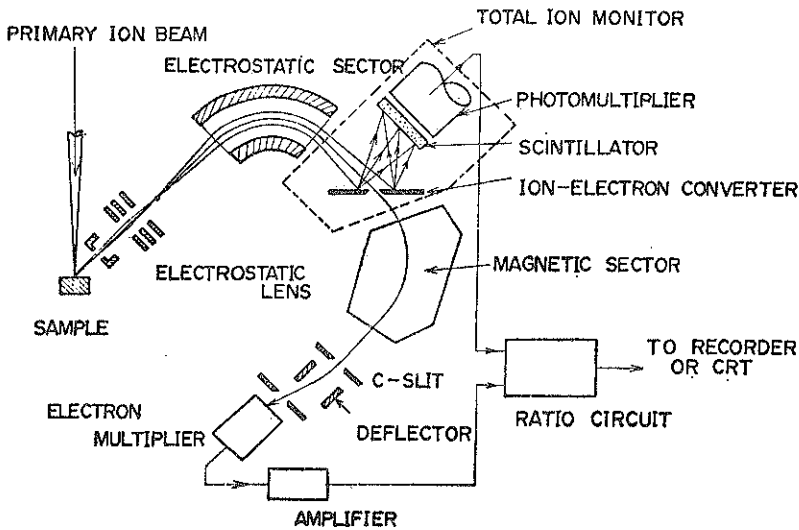


Fig. 4.

Total ion monitoring technique.

原理は試料から放出される全イオン電流（質量分離をしない）の一部と質量分析計の出力である特定イオン電流との比をとり、一次イオンビームの変動、試料表面形状および表面変質層などの影響を補正することにある。この方法は二次イオン像の形状によるコントラストも補正でき、二次イオン像改善にも有効に利用できる。

次に絶縁物分析法について述べる。試料が絶縁物の場合、帯電現象をとめない何らかの処置をし

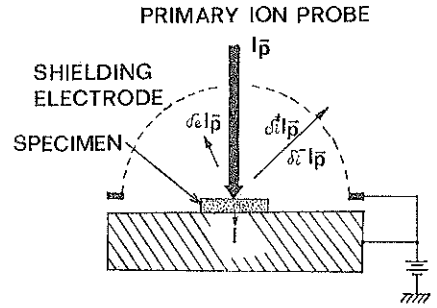


Fig. 5.

The existing currents; tertiary ionic emission is neglected.

δ_i^+ (δ_i^-): positive (negative) secondary ions/primary ion

δ_e : secondary electrons/primary ion

ない限り安定なスペクトルをうることは困難である。絶縁物分析法としては種々の方法が開発されているが、^{(14)~(16)} ここでは著者らの開発による一次イオンに負イオンを利用し且つ一次イオンの照射により発生する二次電子を有効に利用し電荷中和を行う方法について記す。Fig. 5 に電荷の中和を行うための原理を示す。⁽¹⁶⁾

試料は試料台と同電位のシールド電極（メッシュ電極）により囲まれている。

試料には試料台を通じて二次イオン加速電圧が印加される。また二次イオン引出し電極の電位 E_0 は接地電位から二次イオン引出し電圧（試料と同電位） E_s までの範囲で任意に変えられるようになっている。次に $E_s = E_0$ すなわち試料表面に電界が存在しない場合を考える。試料に正のイオン電流が流入すると仮定し、その電流を I とし、また二次電子および二次イオンによるメッシュ電極からの反射電子、反射イオンおよび二次電子放射

などを無視すると I は次式で表わせる。

$$\begin{aligned} I &\simeq -I_p^- + \delta_e I_p^- - \delta_i^+ I_p^- + \delta_i^- I_p^- \\ &= I_p^- (\delta_e - 1) - I_p^- (\delta_i^+ - \delta_i^-) \end{aligned} \quad (1)$$

式(1)において一般絶縁物試料の場合、 $\delta_e > 1$ 、 $\delta_i^+ - \delta_i^- \geq 0$ であり、 $I \geq 0$ となる。その結果試料表面は正に帯電する。この状態では、シールド電極で囲まれた空間内においては試料表面が最も高電位になっており、放出された二次電子は周囲電極に流入できず、試料表面の帯電々位により引き戻され、試料表面で電荷の中和が自動的に行われる。二次イオンとして正、負のいずれを利用する場合でも試料表面の電位は上記の電荷中和の規制を受けて一定値に保たれるものと考えられる。この方法は一般の有機、無機絶縁物試料の分析に適用でき且つ帯電防止のための試料の処理も必要なく最も有効な絶縁物分析法といえる。

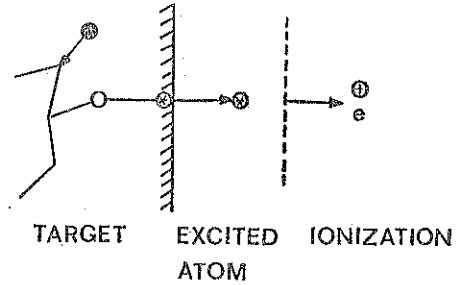
3. 二次イオン放出過程

イオン照射の際に起る二次イオン放出過程を説明するために、これまでに多くのモデルが提唱されたが、いずれも実験事実のすべてを満足に説明するに至っていない。ここでは Werner⁽⁶⁾ の考えに基づいて各種のモデルについて解説する。提唱されているモデルは大別してイオンがターゲットの外側で発生すると仮定したものと内側で発生するとして二つに分類できる。

はじめにイオンがターゲットの外側で発生すると仮定したモデルについて述べる。このモデルは Castaing ら^{(6),(7)} が提唱したものであり、Fig. 6 に示すように一次イオンがターゲット原子とカスケード衝突をくり返し、その結果原子の一部が準安定状態で真空中に放出され、表面近傍でオージェ電子を放出し、正イオンが生成されるというものである。Fig. 7⁽⁸⁾ は一次イオンとして Xe^+ 、 Kr^+ 、 Ar^+ 、 Ne^+ 、 He^+ を用い、Al 試料でイオン励起オージェ電子を検出した例を示したものであり、この実験によりオージェ遷移によるイオン化過程の存在の可能性が見出された。この過程は、理解しやすいが、実際の定量分析に適用することは困難である。なぜならば、オージェ遷移確率を計算するに必要な試料表面の電子構造に関するデータが不足していることおよびこの過程によりイ

オン化する割合が他のイオン化過程によるものより著しく少ないことによる。

INCOMING PARTICLE



KEINETIC PROCESS

Fig. 6.

Model (schematic) assuming that the ions are generated outside the target.

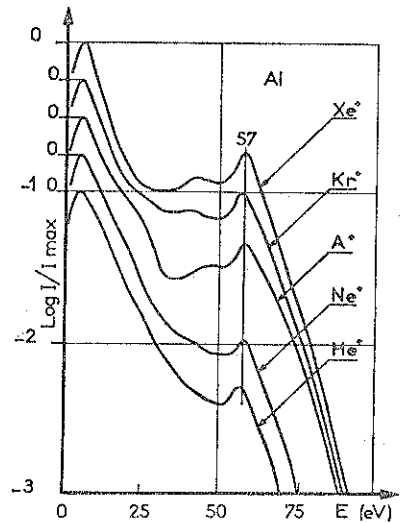


Fig. 7.

Auger peak in the secondary electron emission from an aluminium sample.

この分類に入る他のイオン化過程として Schroer⁽⁹⁾ は量子力学的遷移モデルを提唱している。これはスパッタ原子が金属表面を離れる際、その価電子が量子力学的遷移により、金属の伝導帯に遷移し、イオン化が行われるという考えである。

次にイオンの発生が固体内で起ると仮定した二つのモデルについて説明する。一つは化合物がイオン照射を受けた場合にその化学結合が切られ、

起源を同一化合物にもつ正、負の両二次イオンが生成されるというモデルであり、Fig. 8 にそのモデルを示す。例えば CuO がイオン照射を受けると Cu^+ および O^- イオンが生成される。このイオン化機構の存在は Fig. 9 に示した Werner の実験結果からも推定できる。⁽⁸⁾ Fig. 9 には 2,000 Å 程度の完全酸化膜 (I) および不完全酸化膜 (II) を表面に生成させた Cu 試料を用い、

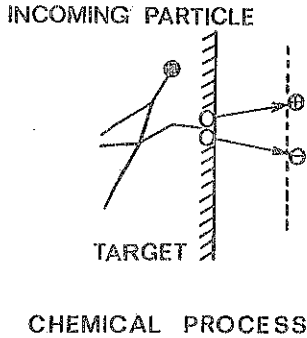


Fig. 8.

Model (schematic) assuming that the sputtered particles are already ejected as ions.

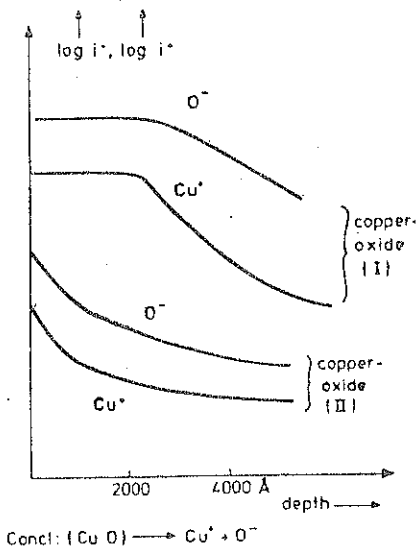


Fig. 9.

Cu^+ and O^- ion currents from two copper oxide samples with depth dependent oxygen concentration. From the proportionality between those two ion currents as a function of depth one may conclude that the ions originate from the same process viz: $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{O}^-$, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}$, $\text{O} + \text{e} \rightleftharpoons \text{O}^-$, giving in total: $\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{O}^-$.

Cu^+ および O^- 強度の深さ方向分布を測定した結果を示している。測定結果より、 Cu^+ および O^- 強度は比例性がよく Cu^+ および O^- は同じ過程（化学結合の破壊）を経て生成されたものと考えられる。Fig. 10 は試料として Al-Fe 合金を用い、同一場所の Ce^+ および O^- を観察した例を示す。⁽⁹⁾ 両者が同一コントラストを示すことから、その起源はセリウム酸化物であることが推定できる。一般に化学結合の破壊によるイオン化断面積は他のプロセスによるものよりも大きく、イオン化率が高い。例えば Cu と CuO における Cu^+ 強度として 1 対 30 が得られている。⁽⁸⁾ Weg⁽⁸⁾ は酸化物からのイオン化率が高い原因について酸化物の場合には発生したイオンの中性化の確率が著しく小さいためであると別の説明をしている。

イオンの発生が固体内で起ることを仮定したもう一つのモデルは局所熱平衡プラズマモデルとして知られているものであり、イオン照射部に熱平衡のプラズマが存在し、各元素のイオン化率がプ

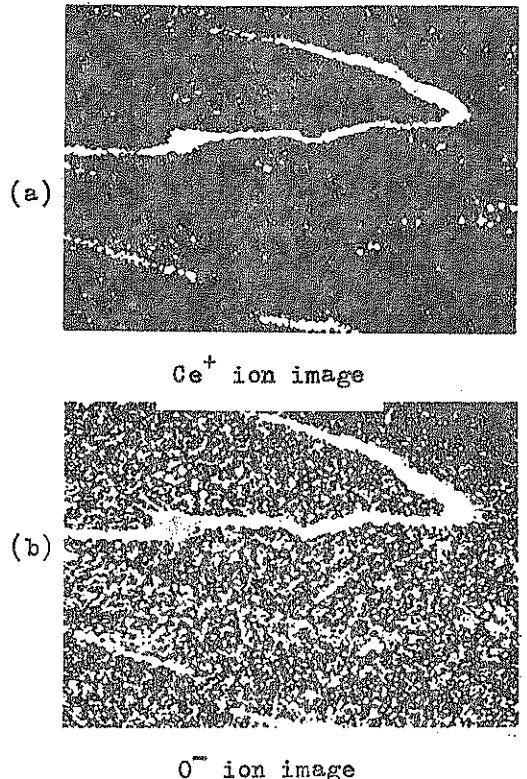


Fig. 10.

Distributions of Ce and O in Fe-Al alloy.

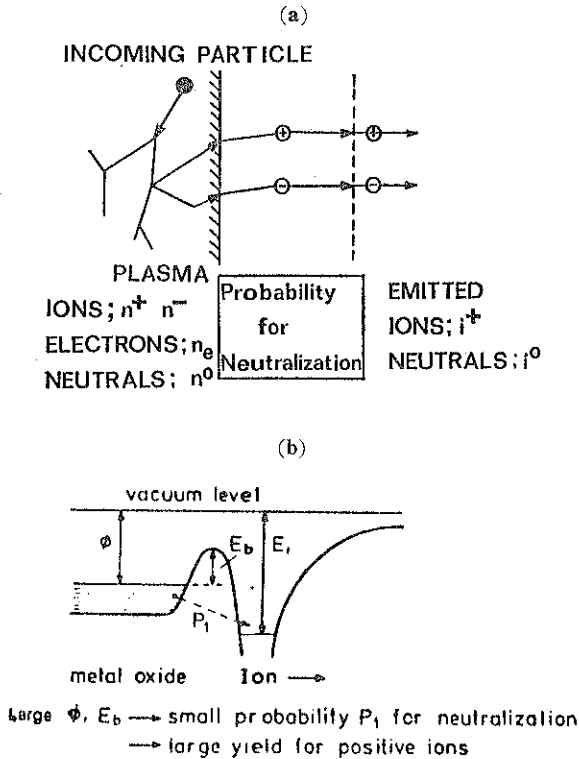


Fig. 11.

- (a) Model (schematic) proposed to explain the increased positive ion emission from metal oxide.
- (b) The local thermal equilibrium (LTE) model.

ラズマ温度と電子密度により規制を受けるというものである。⁽⁸⁾ Fig. 11 にモデルの概要⁽⁹⁾ および酸化物の場合のイオン化率の増大を説明するためのエネルギーダイアグラム⁽⁹⁾を示す。

Andersen は一次イオンとして電気陰性度の高い酸素イオンを利用すると試料表面に酸化層が生成され、表面の仕事関数が増大し、その結果電子に対するポテンシャル障壁が高くなり、中性化される確率が実効的に零になり、イオン化率が高く保たれると説明している。このモデルでは表面に酸素が存在することが重要である。すなわち表面に酸素が一定量以上存在すると発生したイオンの中性化が無視でき、イオン化現象をプラズマモデルで記述できる。

4. 各種分析モードと問題点

SIMS の主な分析モードとして次の点が上げら

れる。

- (1) 表面およびバルクの微量分析
- (2) 深さ方向の濃度分布の測定
- (3) 元素または化合物の二次元および三次元分布の観察

以下、上記の三つの分析モードについて考慮すべき点および最近の進歩について述べる。

4-1. 微量不純物の測定

SIMS の情報は常にダイナミックに変化するエッチング面から得られることになり、表面状態に極めて敏感である。したがってバルク中の不純物分析を高精度で行なおうとする場合、残留ガスの表面への吸着、一次イオン電流密度分布および一次イオン種の注入効果などを考慮する必要がある。分析室の雰囲気を一様に保った場合、残留ガスの分析時における試料表面への吸着量（表面被覆度）はスパッタ速度すなわちイオン電流密度に依存する。一方、一次イオンとして活性なイオン種、例えば O_2^+ および Cs^+ などを用いる場合、これらのイオンが試料中に注入され、その量に応じて含有元素のイオン化率を著しく変化させてしまう。しかもイオンエッチング深さが一次イオンの注入深さ（一次イオンの飛程）以下の深さ領域では注入元素の表面濃度は時々刻々変化し、その結果としてイオン化率を変化させ真の測定値が得られない。したがってバルクの定量測定を行うためには、少なくとも飛程以上の深さまで一様なエッチングを進めた状態、すなわち一次イオン種の注入濃度が表面で一定になった状態で分析を行う必要がある。

微量分析を目的とした場合、検出感度が最も重要な問題となるが、元素 M の最小検出濃度、 $C_{M, \min}$ は二次イオンの最小検出電流を $i_{M, \min}$ とすると次式で表わせる。

$$C_{M, \min} \propto i_{M, \min} / \eta \cdot K_M \cdot i_p \quad (2)$$

ここに i_p : 一次イオン電流, η : 二次イオンの利用効率, K_M : M 元素のイオン化率, 式 (2) において $i_{M, \min}$, i_p および η は装置固有の値をもち飛躍的な改良は望めない。したがって検出限界を大幅に向上させるためにはイオン化率 K_M を増加させることが重要である。 K_M は一次イオン種により、また二次イオンとして正または負のいずれ

かを検出するかにより大幅に変化する。Fig. 12 に一次イオンとして O^- および Cs^+ を用い、二次イオンとしてそれぞれ正および負イオンを検出した場合の元素のイオン化率を比較した結果を示す。⁽⁴⁾ 一次イオンとして O^- を用いた場合には正の二次イオン化率がまた Cs^+ の場合には負の二次イオン化率が著しく向上していることがわかる。すなわち一般に陰性元素が試料表面に存在する場合、正イオンのイオン化率が、また陰性度の低い (Electro positive) 元素の存在により負のイオン化率が向上する。

以上簡単に示したように、微量不純物の分析を行う場合には、分析対象元素により、一次イオン種、正・負両二次イオンの選択および両者の選択組合せを考慮する必要がある。

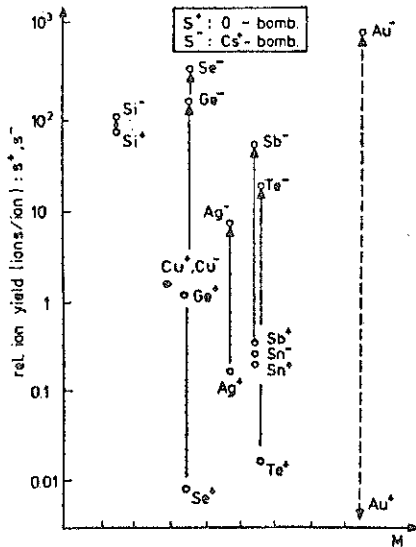


Fig. 12.

Relative yield for positive and negative secondary ions as a function of mass. For comparison the relative yield for Cu^+ and Cu^- are taken to be equal. The yield for positive ions was determined from measurements with primary O^- ions, the yield for negative ions was determined from measurements with primary Cs^+ ions.

4-2. 表面および表面薄層分析

Benninghoven は SIMS の分析法として、「Dynamic Method」と「Static Method」の二つの技法があることを指摘している。⁽⁵⁾ 前者は一次イオン電流密度を高くし、スパッタが急速に進行

している状態で分析を行う方法であり、バルクの微量分析や深さ方向分析はこの手法に相当する。後者は一次イオンの電流密度を極端に下げ、試料表面の単分子層以下（ほぼ非破壊）の表面で分析を実行する方法であり、表面の分子構造の解析に利用される。

表面分析の場合、残留気体の影響を特に注意する必要がある。今、試料が一次イオンの照射を受けている状態を考える。試料面は時間の関数として深さ方向にスパッタエッチされる。残留気体を無視し、表面第一層における相対被覆度を $\theta(t)$ [$\theta(0)=1$] とすると時間の変化 (dt) とともに、被覆度の変化 $d\theta(t)$ は次式で与えられる。

$$d\theta(t) = -\frac{n_p \cdot \gamma}{N_0} \cdot \theta(t) dt \quad (3)$$

ここに n_p : 照射イオンの単位面積、時間あたりの個数 ($cm^{-2} \cdot s^{-1}$), γ : スパッタ速度, N_0 : 単分子層の粒子密度である。被覆率の時間依存性 $\theta(t)$ は次式で与えられる。

$$\theta(t) = e^{-t/T}; T = N_0 / n_p \cdot \gamma \quad (4)$$

式 (4) より特定時間 T においては、表面被覆率 θ は $1/e$ に減少する。例えば、一次イオン電流密度を $10^{-9} A \cdot cm^{-2}$ とし、 $\gamma=1$ とすると T は数時間の程度になる。

以上の議論は残留ガスの表面への付着を考慮していないが、実際には残留ガスの付着が実効的なスパッタ速度を変える。試料表面において一次イオン電流密度 $J (\mu A \cdot cm^{-2})$ が残留気体分子の衝突粒子密度より大きい条件は次式で与えられる。

$$J_p (\mu A/cm^2) / P_0 (\text{Torr}) > 3.3 \times 10^8 / \sqrt{M} \quad (5)$$

ここに M は残留気体の分子量 (amu), P_0 は真空度 (Torr) である。表面分析の場合は上記のことを十分考慮して、一次イオン電流密度の設定を行う必要がある。

4-3. 深さ方向の濃度分布

元素の深さ方向濃度分布の測定は、一次イオンビームのエッチング作用を利用して行う。すなわち具体的には質量分析計の出力を特定元素イオンに合せておき、時間の関数としてその強度をモニタすれば、深さ方向の濃度分布が得られる。しかし得られた深さ濃度分布がそのまま正しい分布を

示しているとはかぎらない。真の分布をうるためには次の点を考慮して実験およびデータ解析を行う必要がある。

- (1) エッチング深さの一樣性
- (2) 一次イオンビームの変動
- (3) 表面変質層(酸化層, 吸着層など)の影響
- (4) 一次イオン注入効果^{(8), (9)}
- (5) ノックオン効果⁽⁹⁾

上記(1)に関しては, レンズ系により一次イオンビーム密度の一樣化を行う方法およびビームを一定領域にわたって走査し, 一樣エッチングを行い, 一樣深さで且つ周辺部の影響のないように配慮した分析技術がほぼ確立されている。(2)は測定に長時間を要する深さ方向分析には特に重要である。この場合, 全イオンモニタ法などの補正手段が必要であろう。(3)は試料表面の物性に関する問題である。大気中に露出された試料表面には数 $10 \text{ \AA}$ の吸着層または酸化層などが生成され, その結果, 表面近傍における二次イオン化率が著しく変化し表面近傍における深さ精度を低下させる原因になる。(4)は一次イオン種が試料内に注入される現象を意味し, 一次イオンとして活性なイオンを利用する場合, 注入元素の濃度により含有元素のイオン化率が著しく変化し, 一次イオンの飛程までの表面層の深さ分析精度に悪影響を与える。実際の分析においてこの効果は重要なので, 著者らの実験結果を少し詳細に説明しよう。

Fig. 13 は Si ウエハ面に O_2^+ を照射し, Si^+ と全イオン強度を深さ方向の関数としてモニタしたものである。実験より, Si 試料自体には濃度分布が存在していないにもかかわらず, Si^+ イオン強度は全イオン強度とともに表面近傍で顕著な変化を示すことがわかる。

一方注入元素の固体内分布は LSS 理論⁽⁸⁾ によりかなり正確に記述できる。この理論式を時刻 t におけるエッチング面の表面濃度, $C(0, t)$ を示す式に拡張すると次のように表わせる。⁽⁸⁾

$$C(0, t) = \frac{J_p}{2q \cdot V_s} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{t \cdot V_s - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) \right] \quad (6)$$

ここに J_p ; 一次イオン電流密度 ($A \cdot cm^{-2}$), q ;

電荷 ($1.6 \times 10^{19} C$), V_s ; スパッタ速度 ($A \cdot s^{-1}$), R_p ; 一次イオン飛程 (cm), ΔR_p ; 標準偏差 (cm),

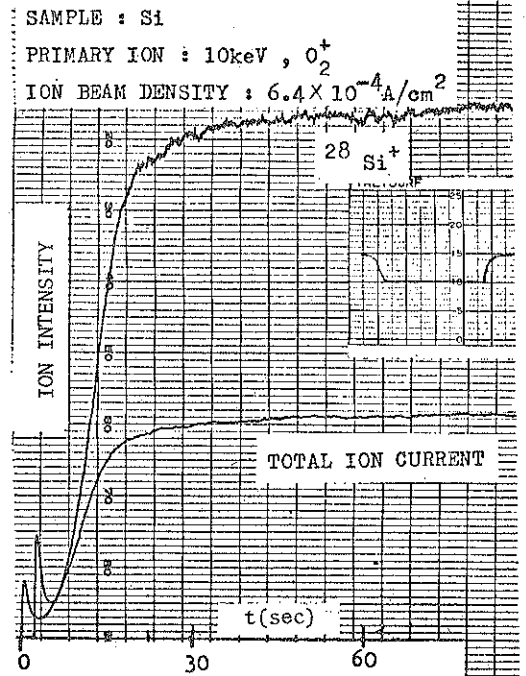


Fig. 13.

Depth profiles of Si^+ and total ion intensity in pure silicon bombarded with oxygen.

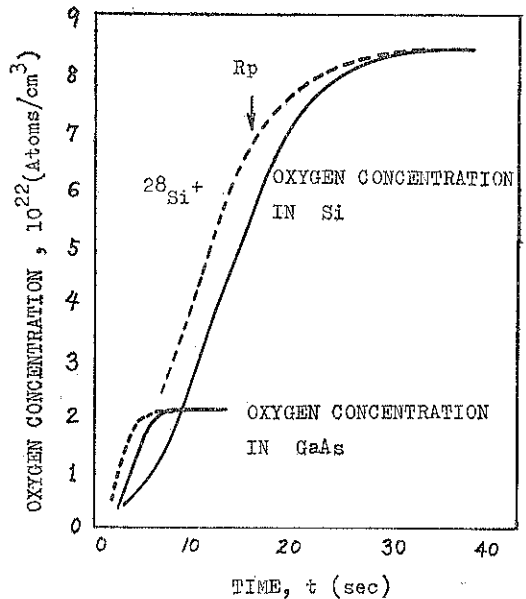


Fig. 14.

Comparison between $^{28}Si^+$, $^{69}Ga^+$ signals and oxygen surface concentration as a function of sputtering time.

R_p , ΔR_p の値はほぼ全元素について Johnson & Gibbons⁶⁰⁾ の表にまとめられている。

Fig. 14 は Si および GaAs 試料に一次イオンとして O_2^+ を照射した場合の酸素の表面濃度を式 (6) より計算した結果を示したものである。 V_0 には実測値を用いた。図には、注入酸素量と Si^+ および Ga^+ の挙動を比較するために計算に利用したパラメータと同一条件で測定した Si^+ および Ga^+ の深さ方向プロファイルも示してある。酸素濃度と Si^+ または Ga^+ の深さプロファイルは飽和値を示す深さが多少ずれているがほぼ同じ挙動を示している。すなわち Si および Ga のイオン化率は酸素濃度に依存して変化していることがわかる。さらにスパッタ率の差は注入酸素濃度の飽和値に関係し、スパッタ速度の速い (Si の約 4 倍) GaAs では酸素飽和値が小さく ($\sim 1/4$) 出ていることがわかる。

(5) のノックオン効果は、固体が高エネルギーのイオン照射を受けるとスパッタリング現象のほか試料原子に変位を与える。この変位原子により引き起される現象を総称してノックオン効果という。Fig. 15 はアモルファス Cu 試料に 4 keV の Ar^+ を照射した場合の入射イオンの軌道と変位を受けた原子の軌道をコンピュータシミュレートしたものである。⁶¹⁾ (a) は 10 個の Ar^+ の試料内軌道、(b) は Ar^+ によりはじきとばされた Cu 原子の軌道、(c) は試料原子の軌道のうち、表面に達しスパッタリングに寄与したものである。この結果から Ar^+ の侵入深さは数 10 Å 以下であり、入射イオン 1 個当たり数 10 個の試料原子がカスケード衝突によって格子点より叩き出され変位を受け、そのうち数個の原子が表面からスパッタされることがわかる。またスパッタ原子は深さ ~ 10 Å の表面層内で発生している。さらに Ar^+ によって受けた試料原子の変位は 100 Å 以下であることがわかる。これらの値と深さ分析精度の低下を定量的に論ずることは困難であるが、定量精度を低下させる一原因になることは明らかであり、分析結果の解析には考慮する必要がある。

4-4. 元素の二次元像観察

元素像観察は SIMS のユニークな特徴の一つである。一般に二次イオン像のコントラストは走

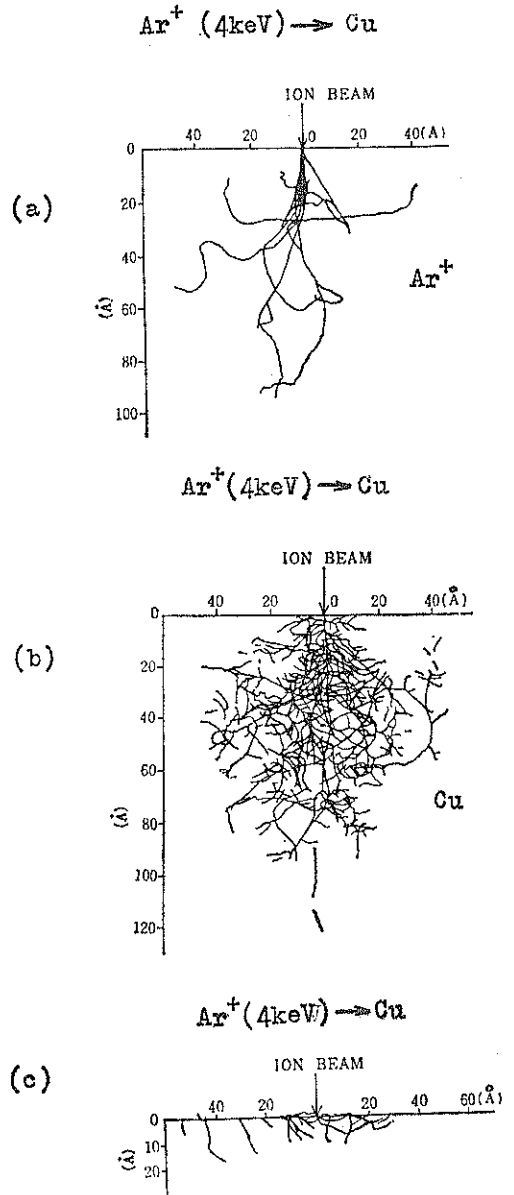


Fig. 15.

Trajectories of primary ions (Ar^+) and knocked on target atoms (Cu). (a) the trajectories of primary ions, (b) those of the recoiled atoms, (c) those of the sputtered atoms.

査像、写像法を問わず表面の濃度分布と形状の二つの要素が重畳されたものとして形成される。そのため真の濃度分布を得るためには形状コントラストを除去する必要がある。形状コントラストは二次イオン放出率の入射角依存性が主因であると考えられる。一般にスパッタ率 $S(\text{atoms/ion})$ は

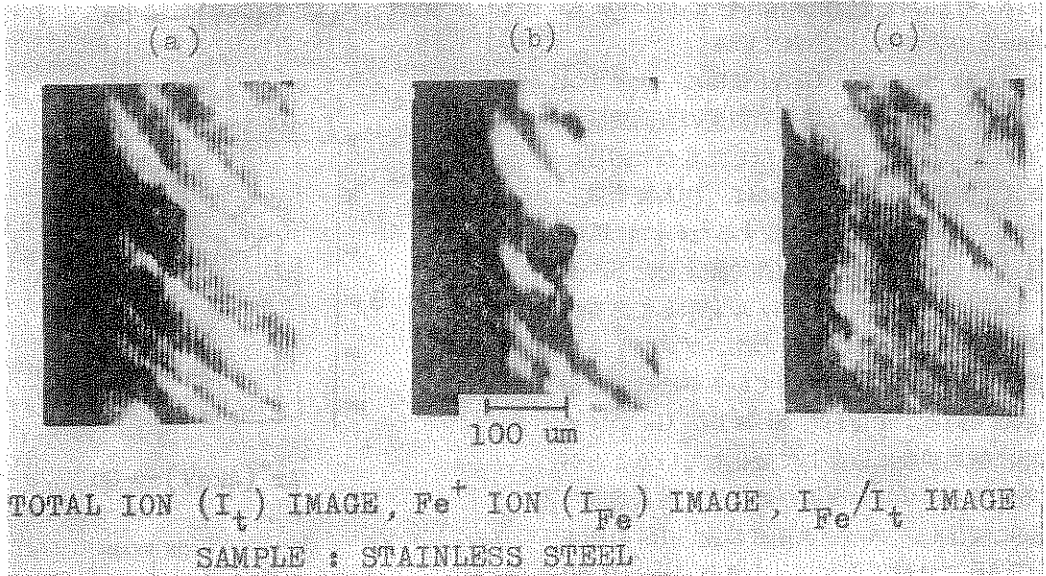


Fig. 16.

Secondary ion images of stainless steel surface.

試料表面への入射角（法線となす角）により変化し、次式で与えられる。⁽⁶⁾

$$S_\theta = S_0 / \cos \theta \quad (7)$$

ここに S_θ ; 入射角 θ におけるスパッタ率, S_0 ; $\theta=0$ すなわち垂直入射の場合のスパッタ率を示す。一方、二次イオン引出し方向は固定されており、質量分析計における二次イオン強度は試料の面方向に依存して変化する。すなわち二次イオン量の入射角と面方向依存性が形状コントラストを与える因子となっている。このように一般の二次イオン像には元素分布のほかには表面の形状によるコントラストが重畳されるので、データ解析には注意を要する。⁽⁶⁾

次に全イオンモニタ法により、表面形状効果の補正を試みた例を示す。Fig. 16 はステンレス鋼の施盤加工面の二次イオン像を示したものである。⁽⁶⁾

(a)は全イオン像を示し、コントラストは表面の形状を示している。(b)はマトリックスの Fe^+ 像を示す。Fe 濃度は全面にわたって一定であり、本来ならばコントラストは観察されないはずであるが、実際には形状によるコントラストが強調されてしまい(a)とほぼ同じコントラストを示している。(c)は全イオンモニタ法を利用して Fe^+ 像を

観察した結果を示したものであり、ほぼ様なコントラストが得られており、形状によるコントラストが除去されていることがわかる。

5. 定量分析法

定量分析法の確立は SIMS の重要課題の一つであるが、前記したようにイオン化機構が複雑で且つ多様であり、現状では確立されているとはいえない。現在、多くの定量分析法が提案されているが、その主なものを上げると次の通りである。

- (1) 検量線法
- (2) 局所熱平衡プラズマ (LTE) モデルに基づく定量分析法⁽⁶⁾

上記(1)はあらかじめ分析対象試料に組成および濃度が比較的近い標準試料を利用し、あらかじめ真値と分析値の関係すなわち検量線を求めておき、この検量線を利用して未知試料の定量値を算出する方法である。

分析試料中に含まれる元素 j の二次イオン強度 I_j は次式で与えられる。

$$I_j = I_p \cdot \eta \cdot K_j \cdot S \cdot C_j \quad (8)$$

ここに I_p ; 一次イオン強度, η ; 二次イオンの利用効率, K_j ; 元素 j のスパッタ粒子のイオン化率, S ; スパッタリング収率, C_j ; 試料中に含ま

れる元素 j の原子濃度を示す。式 (8) より, C_j は次のようになる。

$$C_j = I_j / (I_p \cdot \eta \cdot S \cdot K_j) \quad (9)$$

この式で η , K_j , S の値は分析時に実測するのは困難である。そこで濃度既知の標準試料を用い, 標準試料から得られた二次イオン強度と分析対象試料の二次イオン強度を比較して C_j を求める。すなわち標準試料についても式 (9) と同様に

$$C_{j, \text{Ref}} = I_{j, \text{Ref}} / (I_p \cdot \eta \cdot K_{j, \text{Ref}} \cdot S_{\text{Ref}}) \quad (10)$$

の関係が成立する。式 (9) と (10) より,

$$C_j / C_{j, \text{Ref}} = (I_j / I_{j, \text{Ref}}) / \{ (K_j / K_{j, \text{Ref}}) \cdot (S / S_{\text{Ref}}) \} \quad (11)$$

が得られる。

標準元素として内部標準を利用する場合は, S / S_{Ref} は 1 となり, 式 (11) は次式で表わせる。

$$C_j / C_{j, \text{Ref}} = (I_j / I_{j, \text{Ref}}) \cdot (K_j / K_{j, \text{Ref}}) \quad (12)$$

式 (11) と (12) において $K_j / K_{j, \text{Ref}} (= K_{j, \text{Ref}})$ と $S / S_{\text{Ref}} (= S_{\text{rel}})$ が既知であれば, 両者の二次イオン強度を測定することにより, 試料中に含まれる元素 j の濃度を求めることができる。この方法の問題点は元素 j のイオン化率 K_j が試料室の雰囲気, 分圧, 一次イオン種および一次イオン照射条件 (電流密度など) などのわずかな差により著しく変化するので, 分析精度はこれらのパラメータを如何に精度よくおさえるかにかかっているといえる。

上記のような問題点を考慮して著者らは実験的な手法による二次イオン化率の補正法を検討した。この考え方は, 二次イオン強度がイオン照射部のイオン化現象を反映すると考えられるマトリックス M の多価イオン生成率 (例. M^{2+} / M^+) およびマトリックスまたは一次イオン種などによる分子イオン生成率 (例. MO^+ / M^+ , O_2^+ / O^+) の関数として各元素の相対イオン化率 (K_{rel}) をあらかじめ求めておき, この値を使って K_j を補正することにある。すなわち一つの標準試料を使って一次イオン種, 電流密度, 試料表面の雰囲気ガスなど分析時に実際に遭遇するあらゆる分析条件を想定して相対イオン化率 K_{rel} を測定し, この値を使って式 (11) または (12) より定量値を求める。

Cristie らは本分析法を NBS 660, 1040 シリーズ, Fe-Cr 合金, Al 合金および Cu 合金など

の分析に適用し, 他の分析法と精度の比較を行った結果を報告している。Table 2 に結果の一例を示す。表中の Residual O_2 は一次イオンに O_2^+ を用いた場合であり, イオン源から O_2 リークがある状態でイオン化率を測定し, その値を用いて定量値を求め, 相対誤差を算出した結果を示す。Satd O_2 は二次イオン強度が飽和値を示すまで酸素導入を行い, その状態で求めた相対誤差を示す。MISR (Ion Matrix Species Ratio) は, ここに紹介した分析法であり, 従来法に比較して分析精度が著しく向上していることがわかる。

Table 2

Average percentage relative errors of the 3 modes of analysis.

Sample	Single S _x Approaches		
	Residual O ₂	Satd O ₂	MISR
660 series (Al, V, Cr, Mn)	33	16	7
M2 series (Si, Cr, Mn)	28	14	9
1040 series (Cr, Mn)	85	28	9
Al alloy (Ti, Mn, Fe, Co)	230	25	15
Cu alloy (Si, Mn, Fe, Co)	56	33	14

次に LTE モデルに基づく定量分析法について述べる。イオン照射部に熱平衡プラズマが生成されているとするとプラズマ中では原子 M は一部イオン化しており, 次の平衡式が成立している。



ここで中性原子 M^0 , 単原子一価イオン M^+ および電子 e の密度をそれぞれ N^0 , N^+ および N_e とすると元素 j のイオン化率 K_j は次式で示される。

$$K_j = N_j^+ / N_j \quad (14)$$

ただし,

$$N_j = N_j^0 + N_j^+ \quad (15)$$

このイオン化率は理論的には Saha-Eggert の式を用いることにより求められ, 結局, プラズマ温度 T と電子密度 N_e の 2 つの未知パラメータの関数として与えられる。試料元素 j の原子濃度 C_j と N_j とは比例関係にあり,

$$C_j = \alpha N_j \quad (16)$$

が成立する。ただし α は比例定数である。また

N_j と二次イオン強度との間には次の関係式が成立する。

$$N_j = \beta \eta_j I_j / K_j \quad (17)$$

ここで $\beta \eta_j$ は装置関数であり、二次イオンの引出し効率、質量分析計の透過率および二次イオン検出器の感度補正を含んでいる。 β はこれらのうち元素の種類 j に依存しない項である。式 (16)、(17) より C_j は

$$C_j = \alpha \beta F_j \quad (18)$$

ただし、

$$F_j = \eta_j I_j / K_j \quad (19)$$

と書き表わされ、 K_j に含まれている2つのパラメータ (T, N_e) を介して I_j と比例関係にあることがわかる。従って分析試料中に濃度既知の内部標準元素が2つ以上あれば式 (16) の方程式が少なくとも2つできるので、これらを連立させることにより (T, N_e) 値は求められる。 (T, N_e) を求めるための一方法として次のような最小値探索の手法を採用した。すなわち内部標準元素の濃度の相対誤差の2乗は R が最小になるように (T, N_e) 空間で探索する。

$$R = \sum_j (\Delta C_j / C_j)^2 \quad (20)$$

ただし、

$$\Delta C_j = C_j - \langle \alpha \beta \rangle F_j \quad (21)$$

$$\langle \alpha \beta \rangle = (\sum_j C_j) / (\sum_j F_j) \quad (22)$$

$\langle \alpha \beta \rangle$ は $\alpha \beta$ の推定値で必ずしも実験的に求めておく必要がないことがわかる。こうして求めた (T, N_e) 値を用いて他の元素 i の未知濃度は、式 (18) を変形した式

$$C_i = \langle \alpha \beta \rangle F_i \quad (23)$$

から求めることができる。

この分析法の必要条件は既に述べたように分析試料中に濃度既知の内部標準元素が少なくとも2個必要である。ここでは省略するが、石谷らは¹⁰⁾、本定量分析法を拡張し、標準試料不要の定量分析法を開発した。

6. 応 用

ここでは SIMS の特徴を生かした最近の応用例について述べる。¹¹⁾

はじめに Si 中 B の深さ方向濃度分布を測定した例を示す。最近、イオン注入した半導体試料に

レーザビームを照射した場合の注入元素の拡散分布を測定するのに SIMS が有効に利用されている。Fig. 17 に Si 中に B をイオン注入した試料をレーザアニーリングした試料に対して B の拡散分布を測定した結果も示す。レーザ照射条件は $1.6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、60 ns であり、注入量は $10^{14} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ である。Fig. 17 には注入深さおよび濃度の基準を得る目的で注入したままの未処理試料の深さ方向分布の測定結果も示してある。この実験よりアニーリングによる B の深さ分布およびマイグレーションの広がりは、 10^{15} と 10^{16} cm^{-2} の比較的注入量の多い試料では同一挙動を示し、比較的注入量の少ない 10^{14} cm^{-2} では広がりが少ないことが明らかになった。これはレーザ光の吸収が結晶の損傷および注入元素濃度の増加により上昇することによるものと考えられる。

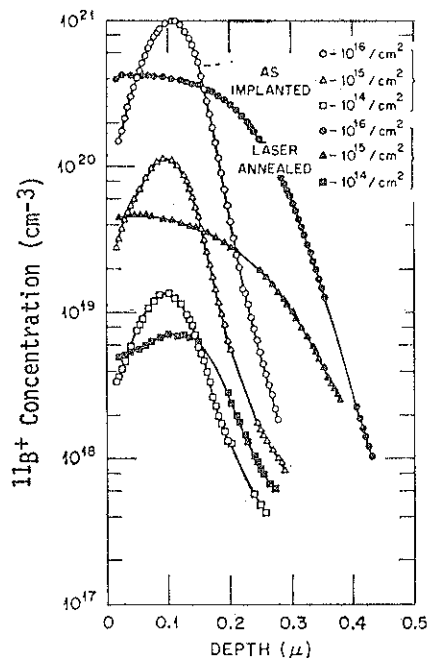


Fig. 17.

Boron profiles in silicon implanted to different doses.

Fig. 18 に Si 表面に B 薄膜を生成させ、レーザ照射を行った場合の B の深さ方向濃度分布の測定結果を示す。試料は、先ず B を約 100 Å 蒸着し膜面側よりパルスレーザを照射し、表面近傍を局部的に熔融させ結晶中に B を拡散させ電氣的に活

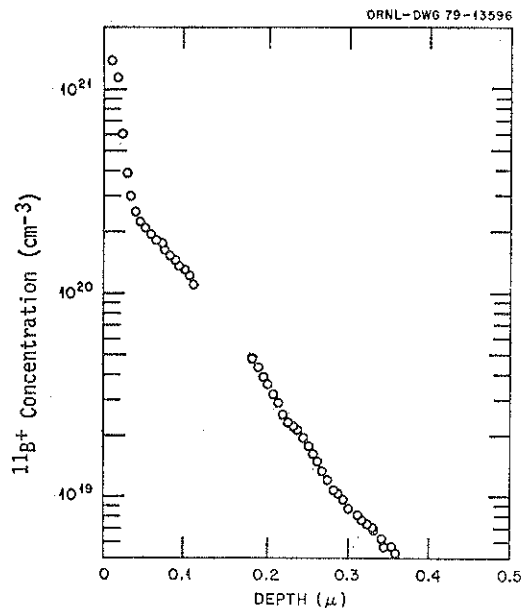


Fig. 18.

Profile of boron deposited silicon after laser annealing.

性化させることにより作成した。Fig. 18 より, B は深さ方向に数 1,000 Å まで拡散していることがわかる。この実験結果より, レーザ拡散法は溶融深さおよび拡散分布を任意に制御できるので浅い p-n 接合を作る目的には有効な手段であることを示している。

最近, SIMS を固体表面の分子構造の解析に利用しようとする試みがなされている。

Benninghoven らは金属表面に付着させた有機化合物から強い分子イオン (parent like ions) 放出が起ることを見出し, 多くの研究成果を報告している。Fig. 19 に Ag 上に付着させたメチオニン (Methionine) の正, 負両二次イオン質量スペクトルの測定例を示す。図より, $(M+H)^+$, $(M-H)^-$ (M: 分子イオン) が強いピークとして検出されていることがわかる。この種の測定では一次イオンエネルギーと電流密度を著しく低下させ, ほぼ非破壊で分析を行なういわゆる Static SIMS と呼ばれる分析法を利用する。さらに彼等は, 組織的に有機化合物からの二次イオン質量スペクトルを解析し, 他の分析装置にない次のような重要な特徴があることを指摘している。

(1) 分子イオンとそのクラスタイオンが検出さ

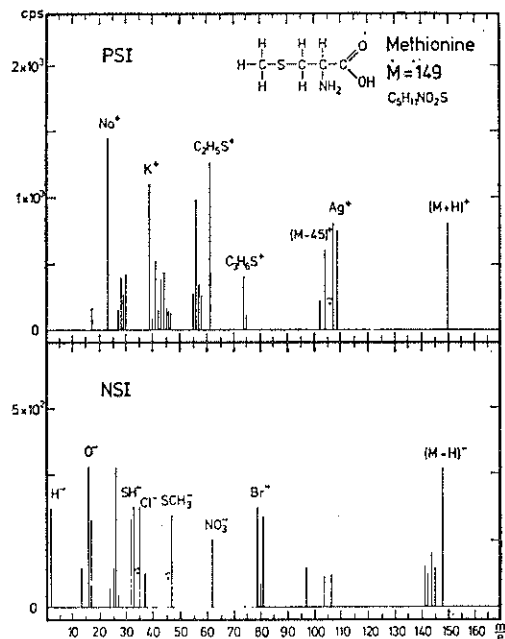


Fig. 19.

Positive and negative ion emission of methionine on Ag. Primary ions: 2.25 keV Ar^+ , $4 \cdot 10^{-10}$ A on 0.1 cm^2 .

れる。

(2) 水素とその化合物の検出が可能

(3) 単分子層における分析が可能

SIMS を利用した生体分析の研究も盛んに行われている。生体分析を行う場合の SIMS の主な特徴として高感度, 表面分析および微小部分分析が上げられる。Fig. 20 (a) に正常人の歯のエナメル質部における $^{40}Ca^+$ の二次イオン像を示す。試料は $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 粒径のダイヤモンド粉末で $30 \mu\text{m}$ の厚さまで研磨し, その表面にメッシュ状に Al を蒸着し帯電防止を行っている。二次イオン像より, 正常人のエナメル質における $^{40}Ca^+$ はほぼ一様分布 (μm オーダで) していることがわかる。(b) は虫歯の初期段階におけるエナメル質の $^{40}Ca^+$ 像を示す。脱灰現象により Ca が蜂の巣状にぬけ出していることが明瞭に観察される。

最後に植物試料の分析例を示す。この分野の研究は, 現在ほとんど行われておらず, 応用例は少ないが, 今後発展する分野と考えられるので一例を示す。

一般に植物試料のような有機物試料の SIMS

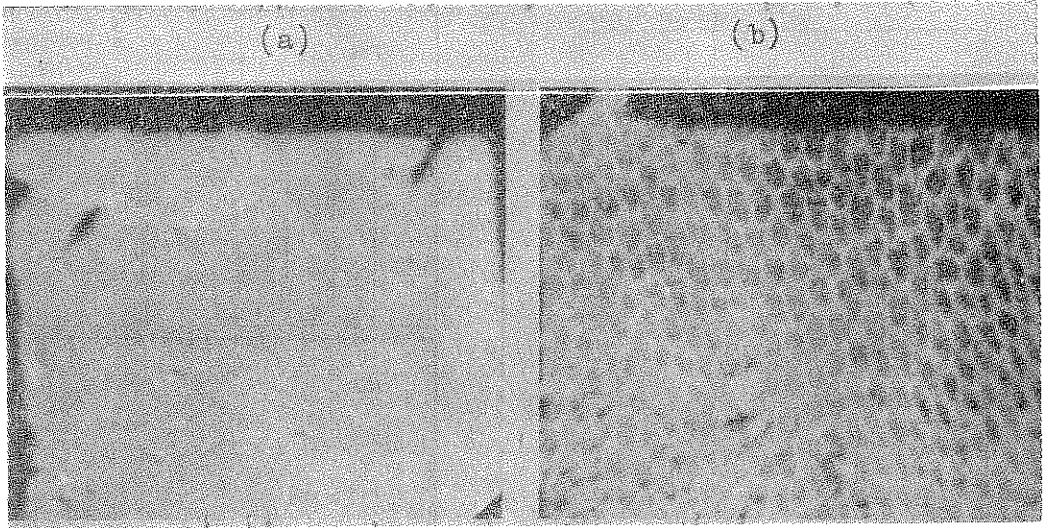


Fig. 20.

- (a) Normal human tooth enamel: homogeneous distribution of $^{40}\text{Ca}^+$ at the micronic level.
 (b) Human incipient carious lesion: the distribution of $^{40}\text{Ca}^+$ is no longer homogeneous in the enamel; destruction of enamel prism is clearly visible.

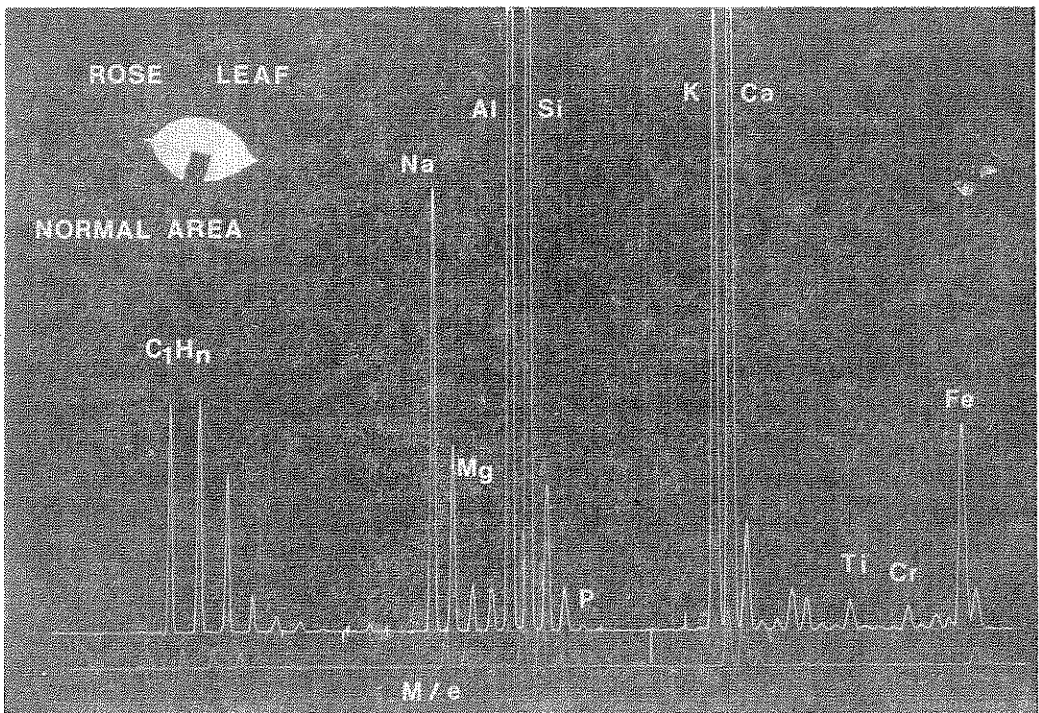


Fig. 21.

Secondary ion mass spectra of a rose leaf. Primary ions; O^- , 10 keV.

スペクトルには元素スペクトルのほかに分子イオンやクラスタイオンが重畳され、極めて複雑な質

量スペクトルを示す。最近、著者らは元素スペクトルを得る分析法として一次イオンのエネルギー

密度（エネルギーと電流密度の積）を高くする必要を見出した。⁴³⁾

Fig. 21 に高エネルギー密度のもとで測定したバラの葉の質量スペクトルの一例を示す。試料としては、バラの生の葉を臨界点乾燥装置で乾燥させ、水分を除去したものをを用いた。

測定条件は図中に示した通りであり、一次イオン照射条件として一次イオン種； O^+ 、エネルギー；10 keV および電流密度； $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ に設定した。帯電防止法としては先に記した一次イオンに負イオンを用い且つ二次電子を有効利用する方法を採用した。実験結果より、次の点が指摘できる。

- (1) 絶縁物にもかかわらず極めて安定なスペクトルが得られる。
- (2) 天然同位体比に一致した元素スペクトルが得られている。
- (3) 土壌成分と考えられる Mg, Al, Si, Ti, Fe などの元素が高感度で検出されている。

以上は定性的な測定結果を示したが、植物試料の場合、標準試料が極めて少なく定量値の算出が困難である。しかし最近になって、LTE モデルに基づく定量分析法および検量線法による定量分析法が検討されはじめてきた。

7. おわりに

SIMS の最近の状況について装置、各種分析技法、問題点および応用の概要を解説したが、重要な応用分野と考えられる金属や地質関係は他にいい解説書や著書⁴⁴⁾があるので割愛した。

今後の課題としては第1に定量分析法の確立が上げられるが、イオン化過程が多様であり、イオン化率を規制している因子を実験的にとらえ分析条件に左右されない定量値の算出法の検討が必要であろう。第2に装置的な問題が上げられるが、この問題では、より微小部領域分析を指向した一次イオンプローブの細束化が重要と考えられる。第3に SIMS の応用分野の拡張があげられる。すなわち有機物（生体、非生体）の分子構造の解析および元素分析への応用が期待される。現状においても SIMS は検出感度が高く、試料消費量

が少なく薄膜や表面層分析には極めて有効な分析法であるといえる。

文 献

- (1) E. W. Müller, T. T. Tsong: Field Ion Microscopy, Elsevier, New York (1969).
- (2) 井野, 第17回半導体講習会予稿集, 山形 (1979) 137
- (3) R. Castaing and G. Slodzian: J. Microscopie (Paris) 1, (1962) 395.
- (4) 藤野, 表面分析の定量化, 金属学会セミナー, 日本金属学会, (1979) 93.
- (5) J. Mattauch, R. Herrzog: Z. Physik, 89, (1934) 786.
- (6) J. Mattauch, Phys. Rev.: 50, (1936) 617.
- (7) 染野, 安盛: 表面分析, 講談社, (1979).
- (8) R. E. Honig: Adv. Mass Spectrom. 6, (1974) 337.
- (9) H. Tamura, T. Kondo, T. Hirano: Proc 6th Internl Conf. X-ray Optics and Microanalysis, ed. G. Shinoda, K. Kohra, T. Ichinokawa, (1971), 424, Osaka.
- (10) H. Liebl, J. Appl. Phys.: 38, 13, (1967) 5277.
- (11) J. M. Rouberol: Proc 6th Annual ASMS Conf. Mass Spec., Pittsburgh, Pa., (1968).
- (12) 岡野純, 西村宏: 電子装置研究会資料, EDD-74-22, 電気学会 (1974).
- (13) C. W. Magee: J. Electrochem. Soc. 126, (1979) 660.
- (14) H. A. Storms, K. F. Brown, and J. D. Stein: Report on the second Japan-United States Joint Seminar on SIMS, Takarazuka, Japan, ed. M. Someno and D. B. Wittry, (1978) 267.
- (15) H. Tamura, T. Kondo, I. Kanomata, K. Nakamura and Y. Nakajima: Proc. 6th Internl. Vacuum Congr., 1974, Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt.1 (1974).
- (16) G. Slodzian, Ann. Phys (Paris): 9, (1964) 591.
- (17) Y. Ueda and J. Okano: Mass Spectrosc. 20, (1972) 185.
- (18) K. Nakamura, S. Aoki, Y. Nakajima, H. Doi and H. Tamura: Mass Spectrosc. 20, (1972) 1.
- (19) C. A. Andersen, H. J. Roden, C. F. Robinson: J. Appl. Phys., 40, (1969) 3419.
- (20) 田村一二三, 石谷亨, 鹿又一郎, 柴田淳: 日本学術振興会第141委員会第15回研究会資料 No. 161, 24

- (1978).
- (21) H. W. Werner: *Vacuum*, **24**, 10, (1975) 493.
 - (22) R. Castaing, J. F. Hennequin: *Advance in Mass Spectrometry* (ed. A Quayle), **V**, (1972) 419.
 - (23) P. Joyes and R. Castaing: *C. R. Acad. Sci.*, **263**, (1966) B 384.
 - (24) P. Joyle and J. F. Hennequin: *J. Physique.*, **29**, (1960) 243.
 - (25) J. M. Schroer: *Surface Sci.*, **34**, (1973) 571.
 - (26) H. W. Werner: *Advances in Appl. Spectrosc.*, (ed. Grove) **7A**, (1969) 239, Plenum Press, New York.
 - (27) 中村一光, 永谷隆一: *表面*, **13**, 5, (1975) 289.
 - (28) A. Benninghoven and A. Muller: *Phys. Lett.*, **40A**, (1972) 169.
 - (29) W. F. vd Weg and D. J. Bierman: *Physica*, **44**, (1969) 177.
 - (30) C. A. Andersen and J. R. Hinthone: *Science.*, **175**, (1972) 843.
 - (31) A. Benninghoven: *Z Phys.*, **230**, (1970) 403.
 - (32) J. C. C. Tsai, J. M. Morabito: *Surface Sci.*, **44**, (1974) 247.
 - (33) R. K. Lewis, J. M. Morabito, J. C. C. Tsai: *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 5, (1973) 260.
 - (34) K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury: *Ed. Proc. Workshop on SIMS and IMMA*, "Secondary Ion Mass Spectrometry" (1975), NBS Special Publication 427.
 - (35) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: *Mat. Fys. Meld. Don. Vid. Selsk* **33**, (1963). 1.
 - (36) J. C. C. Tsai, J. M. Morabito: *Surface Sci.* **44**, (1974) 247.
 - (37) W. S. Johnson and J. F. Gibbons: *LSS Projected Range Statics in Semiconductors* Stanford Univ. Book Store. Stanford, Calif., (1970).
 - (38) T. Ishitani, R. Shimizu, *Phys Lett.*: **46A**, (1974) 487.
 - (39) C. Catana, J. S. Colligon and G. Carter: *J. Mater. Sci.*, **7**, (1972) 467.
 - (40) 田村一二三: *表面分析の定量化*, 金属学会, 金属学会セミナー, (1978) 45.
 - (41) C. A. Andersen and J. R. Hinthone: *Anal. Chem.*, **45**, (1973) 1421.
 - (42) T. Ishitani, H. Tamura, and T. Kondo: *Anal. Chem.*, **47**, (1975) 1294.
 - (43) H. Kobayashi, K. Suzuki, K. Yukawa, H. Tamura and T. Ishitani: *Rev. Sci. Instrum.* **48**, (1977) 10.
 - (44) A. Benninghoven, C. A. Evans, Jr., R. Apowell, R. Shimizu, H. A. Stoms: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS II*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1979).
 - (45) 田村一二三, 石谷亨: *第27回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集*, (1980) 365.
 - (46) 染野檀, 安盛岩雄編, *表面分析*, 講談社, (1976).