

界面を探る—中性粒子で見える—

FAB-SIMS, LIMS

長 井 一 敏

日本電信電話株式会社 武蔵野電気通信研究所 〒180 武蔵野市緑町 3-9-11

(1985年5月10日 受理)

FAB-SIMS and LIMS

Kazutoshi NAGAI

NTT Musashino Electrical Communication, Nippon Telegraph and Telephone Corporation
9-11 Midori-Cho, 3-Chome, Musashino-Shi, Tokyo 180

(Received May 10, 1985)

FAB-SIMS (Fast Atom Bombardment Secondary Ion Mass Spectrometry) and LIMS (Laser Ionization Mass Spectrometry) have been explained.

FAB-SIMS is a kind of SIMS in which a fast atom beam is used for the primary beam for sample bombardment. It is useful for insulator samples as sample surface charging caused by charge of the primary beam does not occur. The relative intensity for various elements by FAB-SIMS is similar to that of normal SIMS.

LIMS is an analytical device in which pulsively generated ions by pulsed laser radiation on solid state samples are generated from samples through thermal ionization or through LTE process of microplasma produced on laser-heated sample surfaces. LIMS has extremely high sensitivity of $10^{-18} \sim 10^{-20}$ gr.

1. FAB-SIMS (Fast Atom Bombardment Secondary Ion Mass Spectrometry: 高速原子衝撃型二次イオン質量分析計)

高速の原子線で分析試料を衝撃し、放出する二次イオンを質量分析して固体試料の表面組成と同定する装置である。一次ビームが非荷電性粒子であるために、絶縁性試料の分析においても、電子線照射などの表面帯電防止手段を併用する必要のないのが大きな特徴である。以下、筆者の自作した装置を中心に、構成、動作、特徴を説明する¹⁻³⁾。

1.1 装置構成

Fig. 1 に装置の概略を示す。FAB ソースから 150 km/sec (3 keV 相当) 程度の高速の Ar ビームが放出する。このビームは純粋な原子線ではなく、Ar イオンが混入しているので、ビーム放出孔の直後にディフレッタを設けて、Ar イオンを取りのぞき、純粋な Ar 原子線として試料に照射する。FAB ソースから数 cm のところに、サンプルホルダーがあり、ビームは試料に 45

度の斜入射をする。ビームは約 10 度の開き角を有しており、試料面上直径 15 mm の領域が均一に照射される。一次ビームの衝撃によって試料から放出する二次イオンを、CMA (Cylindrical Mirror Analyser) 型のエネルギーアナライザーに通し、20 eV 以下のものを選択して、四重極型質量分析計に導いて質量分析を行う。

1.2 高速原子線源 (FAB ソース)

一次ビームとして使用する高速の原子線を得るには、いったんイオンを作りこれを電氣的に加速した後、中性化して原子線にする方法が採られる。イオンを中性化する

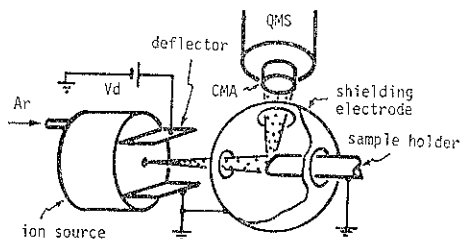


Fig. 1 Schematic layout of FAB-SIMS.

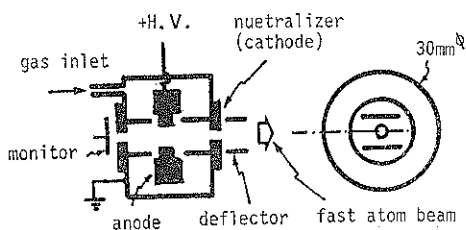


Fig. 2 Cross sectional view of FAB source.

る方法には、(1)イオンと気体分子の衝突による電荷交換、(2)固体表面へのイオンの低角入射による電荷移転、(3)イオンと低速電子との衝突による中和、などがある。ここでは、(3)の低速電子との衝突を用いた高速原子線源について述べることにする。

Fig. 2 が、高速原子線源の断面であって、二枚の板状カソードの間にドーナツ状のアノードを配した電極構成である。一方のカソードの中央にビームの放出孔があって、ここにグラファイトあるいは Al のメッシュが張られている。このメッシュがイオンの Neutralizer の役目を負っている。

ソースに Ar を注入する。ソース内のガス圧は、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa 程度が適当である。カソードを接地してアノードに +3~5 kV 程度の直流電圧を印加する。電極間にグロー放電が発生し、カソードから放出しアノードに向かって加速された電子は、ドーナツの穴のためにアノードを通り越して反対がわのカソードに達して速度を失い、次に逆方向に加速されて再びアノードに向かう。このように電子はアノードを中心といわゆる Barkhausen-Kurz Oscillation (B-K 振動) と呼ばれる高周波振動を繰り返し、その間に多くの Ar 原子と衝突して多量の Ar イオンを生成する。こうして発生したイオンはカソードに向けて加速され、カソードに達した時にはほぼ 3~5 keV のエネルギーを有することになる。

大きな運動エネルギーを得てカソードに飛来したイオンは、グラファイトあるいは Ar のメッシュに衝突して二次電子を出す。二次電子は初速エネルギーが 50 eV 程度で低くから、大きな衝突断面積を有しており、これが後続のイオンと再結合して高速の原子が生成し、ビーム放出孔から放出する。またビーム放出孔付近は B-K 振動の電子の折り返し点であって、低速の電子が多数存在する空間である。これらの電子は低速であるがために衝突断面積は非常に大きく、イオンと容易に再結合して Ar 原子を生成する。結局、二次電子との再結合および B-K 振動電子との再結合の二つの効果によって中性の原子が大量に作り出され、ビーム放出孔から放出する。イオンに比べて電子の質量が極めて小さいために、イオ

ン、電子の再結合に際して、イオンの時の運動エネルギーがそのまま原子に受け継がれて、高速の原子線がえられることになる。

ビーム放出孔から放出したビームには、電子との再結合を果たせなかったイオンが混入している。イオンの混入率は、電極形状、寸法、Ar 圧、放電電流などに影響されるが、実測によると、2~50% 程度である。この混入イオンを取りのぞくために、ディフレクターに数 kV の直流電圧を印加している。こうして FAB ソースからは、イオン電流に換算して $10 \mu\text{A}$ 、エネルギーが 3~5 keV の高速原子線 (FAB) が放出する。

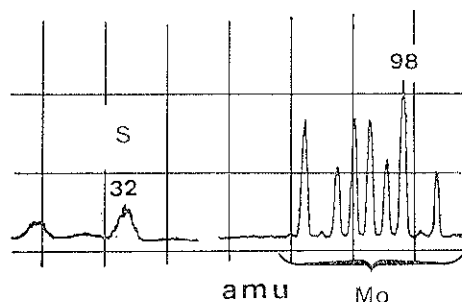
1.3 エネルギーフィルター、質量分析計

一次ビームの高速原子線衝撃によって、試料からスパッターした二次イオンの初速エネルギーは、数 eV から 50 eV の範囲にわたっている。エネルギーフィルターは運動エネルギーがほぼ 20 eV 以下の二次イオンのみを通過させて、質量分析計に送り込むローパスフィルターの役目を担っている。エネルギーフィルターがないと、比較的能量の大きな二次イオンまでが質量分析計に入射し、分解能の低下を来す。

1.4 分析例

Fig. 3 は FAB-SIMS によって、 MoS_2 を分析した例である。S, Mo がほぼ標準的な同位体比で分析されている。

絶縁性試料の分析において、表面の帯電がどれほど分析の障害になるかを示したのが Fig. 4 である。図中、Vd の値は、Fig. 1 のディフレクターに印加する電圧である。Vd=1000(V) の時は FAB ソースから放出するビームは純粋な Ar 原子であるのに対し、Vd=0 ではビーム中に約 50% の Ar イオンが混入している。つまり Vd=0 の場合は試料は Ar 原子で叩かれると同時に、ほぼ同量の Ar イオンでも叩かれることになる。試料が絶縁性の熔融石英であるのに加えて、Ar イオンが荷電粒子であるために、試料に電荷が蓄積し表面の電

Fig. 3 MoS_2 analysis by FAB-SIMS.

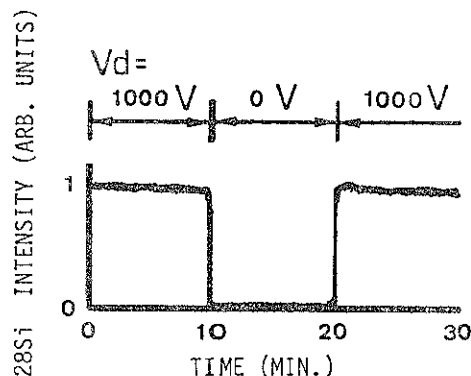


Fig. 4 Fused silica analysis by FAB-SIMS ($V_d=1000\text{ V}$) and normal SIMS ($V_d=0\text{ V}$).

位が大幅に上昇する。実測によるとこの電位の上昇は 1000 V にも及ぶ。このために放出する二次イオンの運動エネルギーが大きく変わり、質量分析計の動作条件からはずれてしまい、マススペクトルの強度が低下して分析ができない。

一方、 $V_d=1000\text{ (V)}$ の場合には、ビームが非荷電性であるために、上記のような帯電は生じず、充分なスペクトル強度が得られる。

従来型 SIMS では一次ビームとしてはほぼ純粋なイオンビームを用いているので、絶縁性試料の分析にあたっては表面帯電の問題が生じてくる。これを解決するために、電子ビームを試料に照射して帯電を除去する方法、一次ビームとして負イオンビームを用いて帯電を防止する方法などが工夫されている。FAB-SIMS では帯電防止のための付加機構が不要である点が大きなメリットとなっている。

1.5 従来型 SIMS との分析精度の比較

高速原子線で試料衝撃を行う FAB-SIMS の二次イオン放出機構は、従来の SIMS におけるイオンビーム衝撃の場合と Analogical であるとみなされる。この Analogiy の妥当性の傍証として Fig. 5 のデータがある。Fig. 5 は FAB-SIMS および従来型 SIMS によって同一の試料を分析し、試料中の 2 種類のマススペクトルの強度比を求めたものである。横軸は FAB-SIMS の分析結果、縦軸は従来の SIMS の結果である。各プロットが図中の参照線に乗れば、FAB-SIMS と従来型 SIMS の分析結果は完全に一致し、参照線から離れる程、双方の値の間の隔たりが大きくなることを表している。図より FAB-SIMS と従来型 SIMS の分析結果は良い一致を示していると見るべきであって、原子線衝撃による二次イオン生成のメカニズムは、イオン衝撃の場合と類似であることが示唆される。

1.6 今後の課題

FAB-SIMS は絶縁性材料の分析が容易であるという、優れた特徴を有する装置ではあるが、さらに発展させるには、以下の課題を解決する必要がある。

(1) マイクロアナリシスを行うために、高速原子線を収束させる必要がある。効率的な収束法の開発が望まれる。

(2) 厳密に調べると絶縁性試料の場合には、一次ビームが非荷電性粒子であっても、二次イオン、二次電子の放出によって、表面はわずかに帯電し、電位が上昇する。しかもこの表面電位は、ゆっくり変動することが観測されており⁹⁾、それに伴うスペクトル強度の変動が見られる。スペクトルの強度変動は、分析精度の低下につながるから、わずかな表面帯電でも解決されねばならない問題である。

(3) 従来型 SIMS では、分析感度をあげるために、Cs イオンなどを一次ビームに用いるが、FAB-SIMS でもこれに対応した手法、つまり Cs などの高速原子線を用いることに意味があるかどうかの検討が必要であろう。

2. LIMS (Laser Ionization Mass Spectrometry: レーザー励起イオン質量分析計)*

固体表面にパルスレーザーを照射し、放出するイオンを Time of Flight 型質量分析計 (TOF-MS) で分析する装置である。レーザー照射を受けた固体の表面は、短時間に $10^3\sim 10^4\text{ C}$ に昇温してプラズマが発生し、試料の構成原子あるいは分子のイオン化が進行するとされている。この場合のイオン化効率が高いために、高い分析感度が得られ、分析下限として $10^{-18}\sim 10^{-20}\text{ g}$ なる値も報告されている^{6,7)}。また絶縁性材料の分析にたいしても、レーザーの照射時間が極端に短いために、イオン、電子の放出に起因する試料の帯電の影響を回避できるものと考えられる等、多くの利点を有する手法である。筆者の自作した装置を中心に基本的な特性を述べる⁸⁾。

2.1 装置構成と動作

装置は Fig. 6 のような構成である。真空装置の窓を通して、エネルギーが数 joule/pulse から数 $\mu\text{ joule/pulse}$ 、パルス幅が数十 nsec から数百 $\mu\text{ sec}$ のパルスレーザー

* 一般名称が必ずしもさだまっていない。Laser Microprobe Mass Analyzer (LAMMA), Laser Mass Spectrometry (LMS), Laser-induced Ion Mass Analyzer (LIMA), Laser-induced Secondary Ion Mass Spectrometry (LSIMS) 等の名前で呼ばれることもある。

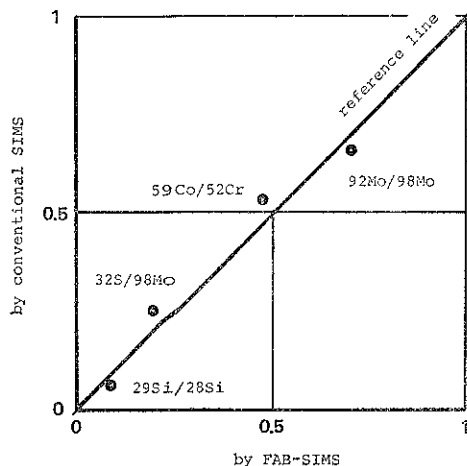


Fig. 5 Relative intensity of mass spectra for FAB-SIMS and normal SIMS.

を入射し、分析試料の表面を照射する。試料から放出したイオンを電気的に加速し、一定の運動エネルギーを与えて TOF-MS に入れる。TOF-MS に入射したイオンは、drift space を飛行する間に、質量差に応じて遅れを生じ、コレクターである二次電子増倍管には、質量の軽いイオンから順に到達する。レーザが照射されてからイオンが到達するまでの時間を測定すれば、質量が同定できる。

2.2 レーザー

照射するレーザーは、試料による吸収の大きいものが有利である。Qスイッチによって 30 nsec~100 μsec パルスとし、光学レンズで絞って試料上で 10 μm^φ~1 mm^φ のスポットにして試料にあてる。例えば、パルス幅が 30 nsec、エネルギーが 10 m joule/pulse のレーザーを用いると、試料面は、3×10⁵ W のパワーで照射さ

れることになる。

パルスレーザーの照射を受けつつある固体は、表面近傍のみが急速に昇温し、照射の停止と共に急速に冷却される⁹⁾。固体の熱伝導率を K 、熱容量を c 、密度を ρ とし、レーザー照射で熔融状態にある“表層部”を $i=1$ 、未熔融の“やや内部”を $i=2$ で表すものとする。さらに、熱流は表面近傍では面に垂直であると仮定すれば、固体内の熱拡散方程式は、

$$K_i = \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} - c_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

となる。また表面 ($x=0$) で吸収されるレーザーのパワー密度を $F(t)$ とおけば、

$$-K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = F(t) \quad (x=0) \quad (2)$$

“表層部”と“やや内部”の境界 ($x=x_0$) においては境界条件

$$-K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} + K_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0 \quad (x=x_0) \quad (3)$$

が成り立つ。(1)式をコンピューターシミュレーションしたものが Fig. 7 である。一例として Re に対してパワー密度 2×10^5 W/cm²、パルス幅 0.2 msec のパルスレーザーを照射した場合の、表面近傍の温度分布の時間推移を示したものである。図からわかるとおり、表面は瞬間的に非常に高温となるが、レーザーの照射停止と共に急激に冷却される。

パワーが大きくなるほど熔融部の温度は高くなり、パルス幅が短くなるほど熔融深さは浅くなる。高温に熱せられた表面からは、原子の蒸発、イオン、電子の放出がある。これらの蒸発、放出現象は表面が熱せられている間だけ生ずるから、原子、イオン、電子は pulsive に発生する。この場合のイオンの放出メカニズムは二種類あ

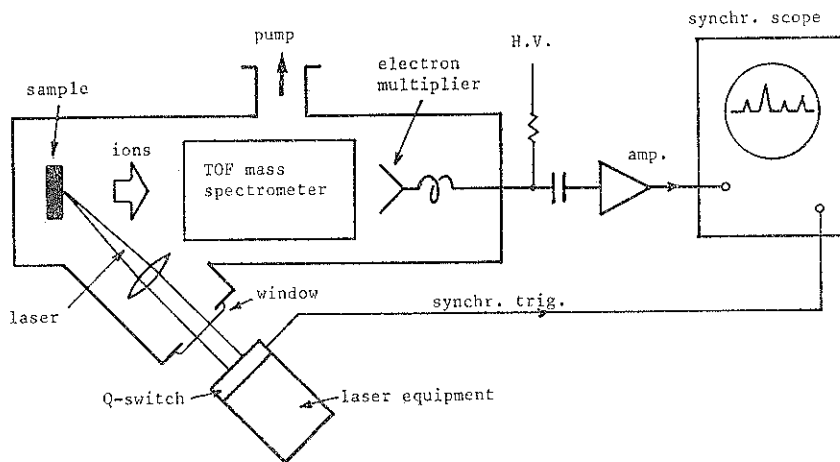


Fig. 6 Schematic layout of LIMS.

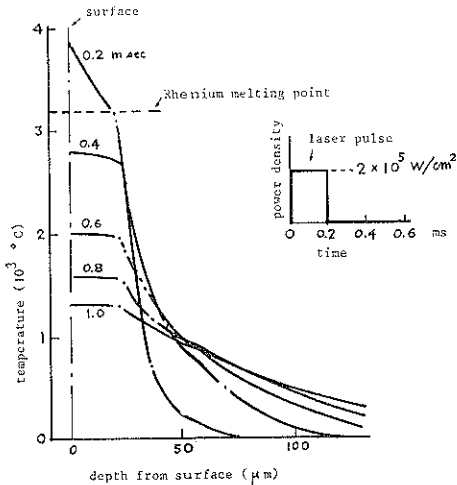


Fig. 7 Temperature distribution for inside of Re-radiated by pulsed laser.

って、一つは固体または熔融状態表面の原子の熱イオン化、他の一つは表面に発生したマイクロプラズマからのイオン放出である。前者については、Saha-Langmuirの式が適用され、後者については、局所熱平衡 (Local Thermodynamic-equilibrium; LTE) モデルによるSaha-Eggertの式が適用される^{10,11)}。つまり、

$$\frac{n_+}{n_0} = \frac{Z_+}{Z_0} \exp\left(-\frac{I - \phi}{kT}\right) \quad \text{Saha-Langmuir (4)}$$

$$\frac{n_+ \cdot n_e}{n_0} = \frac{2Z_+ (2\pi m_e kT)^{3/2}}{Z_0 h^3} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{kT}\right) \quad \text{Saha-Eggert (5)}$$

ここで、 n_+ , n_e , n_0 ; イオン, 電子, 原子の密度
 Z_+ , Z_0 ; イオン, 原子の分配関数
 I ; イオン化電圧, ϕ ; 表面の仕事関数
 ΔI ; n_e に依存するイオン化電圧の低下分

T ; 温度, m_e ; 電子の質量

k ; ボルツマン定数, h ; プランク定数

イオンの放出について、熱イオン化が優勢であるか、マイクロプラズマが効果的であるかは、表面温度に依存して決まることであり、充分な高温では後者が支配的になる。マイクロプラズマ中のイオン化効率は、非常に高いとされており、そのために高い分析感度が得られると考えられる。

2.3 Time of Flight 型質量分析計 (TOF-MS)

Fig. 8 に示したように、TOF-MS は、イオン加速電極 D_1 、イオンの drift space、コレクター D_2 である二次電子増倍管から成る非常に構造の簡潔な質量分析計である。サンプルホルダーとイオン加速電極の間には数 kV の直流電圧が印加されている。試料面に発生したイオンはこの間で加速され、一定の運動エネルギーを得て drift space に入る。drift space は無電界空間であって、ここを飛行する間に、イオンは質量の重いもの程、遅れが大きくなって、コレクターには、質量の小さなものから順に到達する。

イオン加速電極 D_1 とサンプルホルダーの間に印加されている電界を E とすれば、イオンの運動方程式は、

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = eE \quad (6)$$

x_p を試料表面に発生したプラズマの空間的広がり、 τ_p をレーザーのパルス幅、 v_p をイオンの初速度、 v_1 を drift space に入射する時のイオンの速度とし、

$$\frac{x_p}{x_1} \ll 1, \quad \frac{\tau_p}{\tau_1} \ll 1, \quad \frac{v_p}{v_1} \ll 1 \quad (7)$$

となるように電極寸法をさだめる。 M をイオンの質量数、 e をイオンの価数、 V を試料、イオン加速電極間に印加されている電圧 (volt) とし、距離 x を cm で表せば、レーザー試料後、イオンがイオン加速電極 D_1 に到

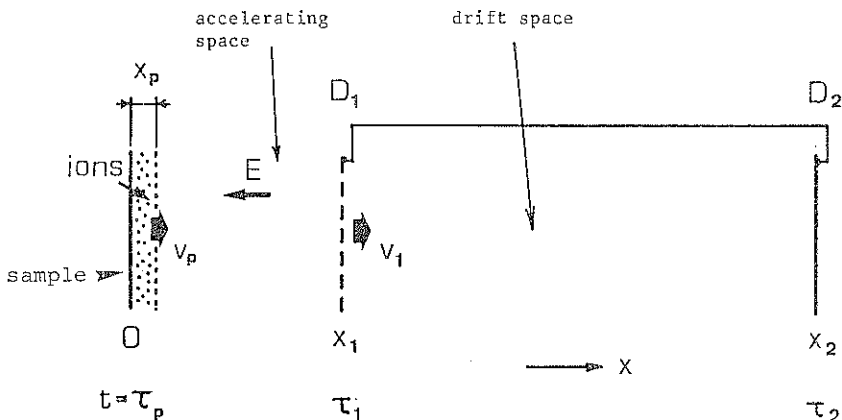


Fig. 8 Electrode construction for TOF-MS.

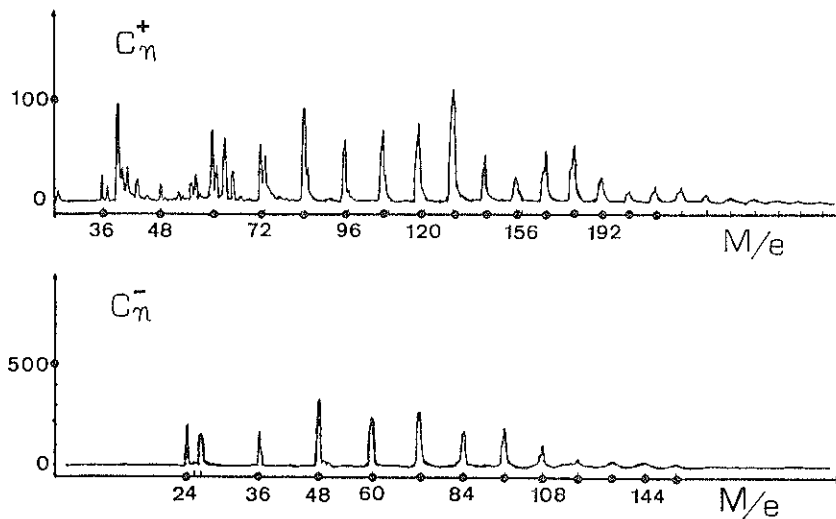


Fig. 9 Carbon analysis by LIMS.

達するまでの所要時間 τ_1 , コレクター D₂ に到達するに要する時間 τ_2 はそれぞれ,

$$\tau_1 = 1.02 x_1 \sqrt{\frac{M}{eV}} \quad (\mu \text{ sec}) \quad (8)$$

$$\tau_2 = 1.02 x_1 \sqrt{\frac{M}{eV}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_1} \right) \quad (\mu \text{ sec}) \quad (9)$$

質量数が1だけ異なる二種類のイオンについて, τ_p の差をもって質量分解能 R と定義すれば, 近似的に,

$$R = \frac{1}{2} \frac{\tau_2}{M} \quad (\mu \text{ sec}) \quad (10)$$

の関係がある。

具体例を挙げると, 試料, イオン加速電極間の距離を 4 cm, 印加電圧 V を 4 kV, drift space の長さ $x_2 - x_1$ を 100 cm とした場合, 107 Ag はコレクターに到達するまでの時間が約 10 μsec となる。また 109 Ag は 107 Ag より約 0.1 μsec 遅れて到達するから, この程度の時間分解能を有するトランジェントレコーダーがあれば, マススペクトルが得られることになる。

上記は drift space の形状がストレートの場合について述べたものであるが, 試料で反射したレーザーが二次電子増倍管に入るのを防ぐため, およびイオンの初速度のバラツキを補正して分解能を上げる目的で, drift space の途中でイオンの軌道を偏向させたモデルも開発されている¹²⁾。LIMS で炭素の薄膜を分析した例を Fig. 9 に掲げる¹³⁾。

2.4 LIMS の特徴, 今後の課題

LIMS は以下のような長所, 問題点を有している。

(1) 分析速度が速いから, 反応過程の観察できる可能性もある。

(2) 高感度である。

(3) レーザーを吸収する固体なら, 金属, 半導体, プラスチック等の材料の別をとわないで分析ができる。

(4) 試料の表面から数 100 Å ~ 数 1000 Å の深さが分析できる。

(5) 数 μm^2 の領域のマイクロアナリシスが可能である。

また問題点としては,

(1) 手法, 装置の完成度が不十分であり, データの蓄積が少なく, 信頼性に難がある。

(2) 現状では, パルス毎のレーザーの安定度がよくないために, 分析精度が上がらない。

などが挙げられる。

文 献

- 1) K. Nagai and H. Kuwano: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IV proceedings", (Springer Verlag, Tokyo, 1984) p. 448.
- 2) 長井, 桑野: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委第35回研究会資料, No. 377 (1983).
- 3) 長井, 桑野: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委第36回研究会資料, No. 385 (1983).
- 4) 岡野: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委第35回研究会資料, No. 376 (1983).
- 5) 長井, 桑野, 下川: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委第41回研究会資料, No. 437 (1984).
- 6) R. Wechsung, F. Hillenkamp, R. Kaufmann, R. Nitsche and H. Vogt: Mikroskopie, 34, 47

- (1978).
- 7) *ibid*, Scanning Electron Microscopy, Proceedings, vol. 1, (Scanning Electron Microscopy Inc., Los Angeles, U. S. A., 1978) p. 611.
 - 8) 長井, 桑野: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委第37回研究会資料, No. 400 (1983).
 - 9) K. Takei, S. Fujimori and K. Nagai: J. A. P. 51 (5), 2903 (1980).
 - 10) N. Fürstenau: Fresenius Z. Anal. Chem. 301, 201 (1981).
 - 11) U. Haas, P. Wieser and R. Wurster: *ibid* 270.
 - 12) H. Vogt, H. J. Heinen, S. Meier and R. Wechsung: *ibid* 195.
 - 13) N. Fürstenau, F. Hillenkamp and R. Nitsche: International Journal of M. S. and Ion Physics, 31, 85 (1979).

Book Stand

無機リン化学

金澤孝文 編著 講談社サイエンティフィク 258 頁 定価 5800 円

リン含有無機化合物は、無機リン酸塩やその非晶化物さらにガラス化物など工業化学上、きわめて重要であり、産業界の発達と共に古くから研究が進められてきた。しかし、無機リン化合物にはオルト塩や縮合塩などが数多く存在し、しかも高分子塩も形成されるため、煩雑で、理解しにくい物質と考えられていた。ところで、1970年代のエネルギー危機を契機に、無機リン化合物を用いた多くの工業材料や生産工程が効率面から見直されるようになる。一方では環境汚染に対して他の多くの元素とともに問題視されるようになると、多くの分野で基礎・応用の両面から無機リン塩について研究が広範に行われた。そして、それらの物性や反応性に改めて強い関心が寄せられるようになった。

さらに、1980年代が新素材開発の時代またはハイテクノロジーの時代と呼ばれるように、科学技術や研究手法の急速な進歩・発展につれて、無機リン化合物に対する光・熱・電気・磁気などの性質が調べられ、新しい現象や物性が次々と報告されるようになった。無機リン化合物に新素材(電子材料、医療材料など)としてまた複合材料としての用途が開かれ、再び産学官の多くの研究者から強い注目を受けるようになった。そのため、無機リン物質を扱う研究者にとって無機リン化学の正確な理解が一層必要とされるようになってきた。

このような時代の要請に呼応するかのように出版されたのが本書である。内容は序論、製造、構造、物性・反応、応用の5部にわかれていて、無機リン化学の分野の第一線の権威者10名によって執筆されている。そして、著者らの専門とする部分を執筆し、それを5章に再構成されている。この点が従来の物質別各論の分筆本と著しく異り、各章とも十分に推敲され、最新の内容が豊富にもりこまれている。基礎的性質として、リン化合物の構造や物性はかなり詳細に記述されている。また新素材としての工業材料に関しても広範囲で、ほとんどの用途に言及されている。特に、無機リン酸塩の表面物性としては、触媒作用、粉体・コロイド、吸着作用さらに金属表面反応や機能性素材などに関連した表面も扱われていて、表面を対象とする研究者にとっても大変興味深く、有益である。

各章の終りに up-to-date な引用文献や参考書が整備されているので、読者に大変便利であり、無機リン化学の現状や将来の展望を知る上でも好都合である。そのため、本書は学部、大学院生はもとより、企業や官庁の研究所で、無機リン化合物を扱われている研究者にとって座右の良き教科書であり、参考書となるであろう。

(田嶋和夫)