

研究論文

最適化された低エネルギー一次イオン照射条件下における
TOF-SIMS サンプリング深さの極浅化

星孝弘、戸津美矢子、工藤正博*

アルバック・ファイ (株) 分析室 〒253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

*成蹊大学 工学部 〒180-0084 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

(2001年6月6日 受付; 2002年2月15日 掲載決定)

実効的な二次イオン・サンプリング深さの極浅化を目的とし、TOF-SIMS 一次イオンの低エネルギー照射を試みた。その結果、低エネルギー斜入射条件 (2keV、75度) では、アラキジン酸 Cd 一分子層で覆われたシリコン基板からの Si⁺強度を 1/20 程度に抑える効果が確認できた。また、一方、低エネルギー一次イオン照射時の質量分解能を最適化する作業も同時に検討され、低エネルギー一次イオン照射時の解析精度は、質量分解能の面から、通常のエネルギー照射と同等に高めることが可能なことも確認された。

Enhanced surface sensitivity in TOF-SIMS
under well optimized Low Primary Beam Energy

T.Hoshi, M.Tozu and M.Kudo*

ULVAC-PHI, Inc. 370 Enzo, Chigasaki, 253-0084 Japan

*Seikei Univ. 3-3-1, Kitijyouji, Musashino, Tokyo 180 Japan

(Received: Jun 6, 2001; Accepted: Feb 15, 2002)

We optimized the instrumental parameters for lower primary beam energy bombarding conditions. The achieved mass resolution at 2 ~ 12keV primary beam energy were $M/\Delta M=5000-10000$. Using these conditions, we measured systematically the secondary ion intensities and interpreted them in relation to the escape depth of the secondary ions as well as the structure of the samples. It was found that the secondary emissions from uppermost layer at 2keV primary beam energy are enhanced 20 times more than those obtained by 12keV primary beam energy.

1.はじめに

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、1980年代から試料表面近傍の微量不純物計測や化学構造情報の取得を目的として、実用的に用いられてきた。特に、高分子材料表面の化学構造情報取得を中心に活用されてき

た Static-SIMS (S-SIMS) は、飛行時間型質量分析計を用いた SIMS (Time of flight SIMS: TOF-SIMS) を利用することにより、1990年代に計測能力が飛躍的に改善されている。

TOF-SIMS 質量スペクトルは、

10000amu 程度の全ての二次イオンが同時に記録されている。つまり、TOF-SIMS は、他の質量分析計を用いた SIMS と比較し、試料表面から放出される二次イオンの利用率を大幅に改善することになる。その結果、化学構造情報の量を飛躍的に多くし、四重極型質量分析計を利用した S-SIMS 装置では不可能な平均分子量の計測[1]も可能にしている。同時に、全質量範囲での高質量分解能計測 ($M/\Delta M=10000$) は、本研究のテーマであるが、正確な二次イオン信号強度計測の妨げとなる質量ピーク干渉の問題に対し、解決の糸口を与えている[2]。また、TOF-SIMS の主プローブである Ga 液体金属イオン源は、 $\sim 100\text{nm}$ の空間分解能が達成され、化学構造情報取得や微量成分検出をサブミクロン領域まで可能にし、電子デバイスに代表される工業製品の不良解析[3]に光明を与えている。更に、TOF 型質量分析計の高い透過率は、微量成分の高感度深さ方向計測に活用されてきた Dynamic-SIMS (D-SIMS) 的な利用[4]も検討される段階と成りつつある。つまり、TOF-SIMS は、極表面において空間分解能に優れ、最も高感度に化学情報 (S-SIMS) ならびに不純物元素に関する情報 (D-SIMS) が得られる総合的な非破壊・高感度表面解析法として発展する可能性があると云える。

しかしながら、TOF-SIMS は、装置的な性能向上や測定技術的な改良が 1990 年代に集中しており、1970 年代から用いられてきた他の表面分析法と比較すると、現在も数多くの研究が進行中である。その一例に、1)デュアルビーム化 (スパッタ銃の併用) による実効的なスパッタ速度をもつ

D-SIMS 的な TOF-SIMS 高感度深さ方向分析法の確立[4]、2)試料調製条件 (試料塗布量依存性 [5]、基板材質依存性 [6]、ME-SIMS[7] : マトリックス・エンハンス SIMS) による検出効率最適化、3)一次イオン照射条件 (エネルギー[8]、入射角[8]、イオン種[9](Ga, In, Xe, Cs, SF₅) による二次イオン化率最適化) の検討など、更なる TOF-SIMS 高感度化へ向けた研究開発があげられる。

前述の様な TOF-SIMS 高感度計測の大きな流れの一環として、今回検討した低エネルギー一次イオン照射の効果も重要なテーマである。低エネルギー一次イオン照射は、一次イオンの試料内部への侵入深さを浅く、同時に、試料表面の励起効率を高め、1)実効的な二次イオン・サンプリング深さの極浅化、2)有機二次イオンピーク検出効率の改善、3)デプスプロファイル計測における深さ方向分解能の改善などの効果が期待される。従って、低エネルギー一次イオン照射における TOF-SIMS 装置の動作を深く理解し、計測条件の最適化を試みることは、高感度計測達成のために必須となる。

今回の検討項目は、低エネルギー一次イオン照射条件下における基本性能の一つである質量分解能の最適化を試み (第3節)、更に、2)最適化された質量分解能条件下の低エネルギー一次イオン照射下における TOF-SIMS サンプリング深さの極浅化 (第4節) を検証した。

2. 一次イオン低エネルギー照射における一次イオン入射角度変化

TOF-SIMS 装置は、パルス状一次イオン照射時に、二次イオンを取り込み、その後、

TOF 分析管内を飛行させる目的のため、二次イオン引き込み部に数 kV 程度の電圧が (~1keV/mm) 印加されている。その結果、一次イオンは、二次イオン印加電圧と試料の間に形成される電場の影響を受け、一次イオン入射角度が機械的なイオン銃の取り付け角度と異なった値となる。従って、本研究で取り扱う低エネルギー一次イオン照射は、入射角が変化する状態で議論することになる。厳密な意味では、一次イオン入射角度を固定し、照射エネルギーの効果は議論されるべきであるが、第4節の議論は入射角度の影響が無視できると仮定して行なわれている。

一次イオン照射エネルギー (V_p) における実効的な一次イオン入射角度 (θ) は、機械的なイオン銃の取り付け角度 (θ_0)、二次イオン引き込み電圧 (V_t) の関数とし、近似的に式(1)で与えられる。

$$\theta = \sin^{-1} \{ \sin \theta_0 \{ V_p / (V_p - V_t) \}^{1/2} \} \quad (1)$$

ここで、式(1)は、試料や二次イオン引き込み電極などの形状が平坦な場合に形成される平行電場を仮定し、近似された式である。

本研究に用いた TOF-SIMS 装置は、二次イオン引き込み電位が 3.2kV、イオン銃取り付け角度 θ_0 が 35 度に設定されている。従って、正の二次イオン観察時の実効的な照射エネルギーと入射角度の組み合わせは、2keV/75 度、7keV/45 度、12keV/41 度、17keV/39 度と計算される。

3. 低エネルギー一次イオン照射における質量分解能の最適化

TOF-SIMS 計測においてスペクトル解析を容易にし、かつ、検出感度を向上させる

には、質量スペクトルの質、即ち、質量分解能が要である。高質量分解能スペクトルは、ミリマスの精度でピークの判定を可能にし、更に、干渉ピークを分離し、目的とする質量ピークのより正確な信号強度を与えてくれる。TOF-SIMS 質量分解能は、TOF-SIMS 分析管のエネルギー収束性、時間検出器の分解能、二次イオン生成時間を決定する一次イオンパルス幅により決定される。本研究はこれら三つの要因の内、低エネルギー一次イオン照射下における一次イオンパルス幅を最短化し、即ち、二次イオン生成時間を最短化し、高質量分解能化を試みたことになる。一般に、TOF-SIMS 一次イオン照射系内には、一次イオンの最短化を目的とし、一次イオンパルスの圧縮が設置されている。パルス圧縮器は、一次イオンパルスが到達した瞬間、圧縮電極に電圧を印加する。圧縮電極付近の一次イオン粒子は、初期エネルギーに追加のエネルギー(速度)を与えられ、時間経過と共に、圧縮電極から離れた一次イオン粒子、つまり、追加エネルギーを受けなかった粒子との間の距離を縮めることになる。従って、一次イオン照射軸方向に空間的に分散していた一次イオンパルスは、徐々に、パルスの広がり減少させることになる。

最適な一次イオンパルスの圧縮電圧は、圧縮器から試料までの距離、電圧(追加エネルギーの大きさ)と圧縮電極間の距離(一次イオンパルスに追加されるエネルギーの傾斜)により決定される。この印加電圧 V_b の最適値は、近似的に式(2)で与えられる。

$$V_b = K \cdot E_p \cdot d / L \quad \text{式(2)}$$

ここで、 K は比例定数、 E_p は一次イオン

の初期エネルギー、 d は圧縮板間の距離、 L は試料と圧縮器までの距離である。パルス圧縮は式(2)に示すように一次イオン照射エネルギー依存性があり、高い一次イオンエネルギーほど大きな圧縮電圧が必要になる。また、パルス圧縮電圧の印加は、圧縮器に一次イオンパルスが到達した時に印加する必要がある。この電圧印加の制御には、ナノ秒精度による時間調整が行われねばならない。

これら二つの条件を最適化した時の質量分解能は、それぞれ、照射エネルギー2keVの条件で5000、7keVで8600、12keVで9700の値が観測されている。図1は一次イ

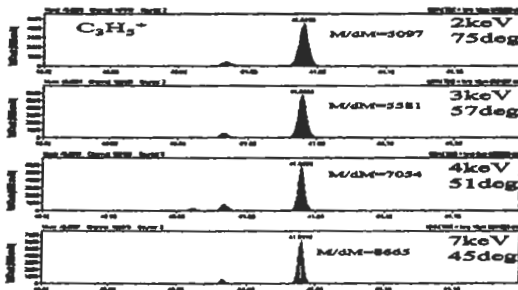


Fig1 Optimized mass resolution at low primary beam energies

オン照射エネルギー2keVならびに7keV条件においてシリコン基板上の有機汚染を観察した例を示したものである。41amu付近のTOF-SIMS質量スペクトルは、これら質量分解能の条件下において、 Ca^+ 、 SiC^+ 、 $C_2H_4N^+$ 、 $C_3H_5^+$ の質量ピークが明確に分離され、高精度化が達成されている。

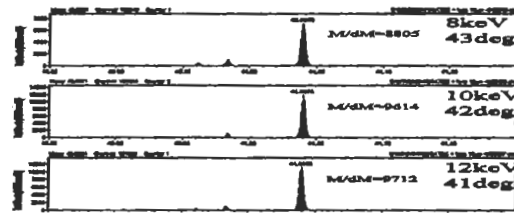
4. 低エネルギー一次イオン照射下におけるTOF-SIMSサンプリング深さの極浅化

4-1.計測条件と信号強度の規格化

評価に用いた試料は、非常に安定した単

分子膜を形成することが知られているアラキジン酸Cd膜をシリコン基板上に一層成膜したものである。積層膜の均一性は、TOF-SIMSのイメージ観察から、TOF-SIMS空間分解能で観察する範囲において均一に積層されていると確認した。

TOF-SIMS計測は、一次イオンとしてGaビームを用い、2keV~17keVのエネルギー、 $120\mu m$ 領域のスキャン条件に設定し、一次イオン電流は連続照射時に780pAの値を使用した。一次イオン照射エネルギーと入射角度は、第2節で議論した様に、独立で制御することは困難で、実効的な照射エネルギーと入射角度の組み合わせは、



2keVと75度、7keVと45度、12keVと41度、17keVと39度と計算される。各照射条件における質量分解能は、第3節で議論したパルス圧縮電圧ならびに印加時間に対する最適化が行われ、それぞれ、照射エネルギー2keVの条件で5000、7keVで8600、12keVで10000、17keVで10000の値が観測されている。

観察した質量範囲は、0-1200amu範囲に設定され、1200amu以上の有機二次イオンは意図的に排除され、単位時間当たりの検出効率の改善が施されている。その結果、一次イオンの繰り返し照射は10kHzに及び、計測時間は10分間行われ、計測に用いた一

次イオン量は、S-SIMS条件の 2.5×10^{12} ions/cm²以下と計算される。その結果、Ga一次イオン照射に起因するアラキジン酸Cdの損傷は殆ど発生していない条件下で各種二次イオン強度比を議論できると云える。

各一次イオン照射条件においてパルス生成ならびに圧縮条件を調節し、一次イオン照射量を一定にすることが困難であり、一次イオン照射量が大幅に変化することが予想される。この理由から二次イオン強度の規格化は本節において必須となる。よって、

[Cd+M]⁺(418 - 428amu)も検出されている。

一般に、金属表面から放出される大部分の二次イオンは、表面0.5nm程度の深さから放出されると言われている。しかしながら、基板から生成されるSi⁺二次イオンは、一分子が2.2nmの長さにはほぼ直立した状態で成膜されるアラキジン酸Cdで覆われた状況下で、その信号強度がクリーンなシリコン表面から放出される1/100程度と予想されるが、主ピークとして検出されている。従って、アラキジン酸Cd膜は、銅などの金属と比較するとかなり疎の状態で基板に積

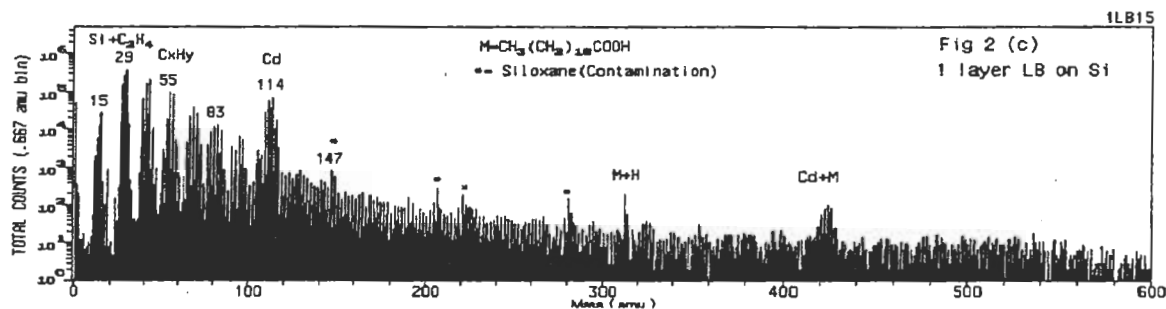


Fig2 TOF-SIMS mass spectra obtained from Cd arachidate LB film on Si wafer

第一近似的にマトリックス効果を無視し、シリコン基板から生成されているSi⁺二次イオン強度を規格化の信号と定め、相対的な二次イオン信号強度の一次イオン照射エネルギー依存性を議論する。

4-2. アラキジン酸Cd膜からのTOF-SIMS質量スペクトル

図2はアラキジン酸Cd膜の典型的なTOF-SIMS質量スペクトルを示している。質量スペクトル中には、基板からの二次イオンSi⁺やアラキジン酸(CH₃(CH₂)₁₈COOH)から生成されるフラグメントイオンC₂H₄⁺, C₃H₅⁺やCd⁺が主ピークとして観察されている。また、二次イオン強度は1/100程度に減衰しているが、アラキジン酸Cdを代表する二次イオン[M+H]⁺ (313amu),

層されている、或いは、Si⁺二次イオンの情報深さが深いと推定するべきである。

以上の質量スペクトル観察結果からシリコン基板上的アラキジン酸Cdから得られた特徴的な二次イオンは、基板を含めて考えると、Si⁺やC₂H₃⁺, C₃H₅⁺, Cd⁺, [M+H]⁺ (313amu), [Cd+M]⁺(418 - 428amu)が検出されている。次項においては、これら代表的な二次イオンに対する一次イオンエネルギー依存性をまとめ、実効的な二次イオンのサンプリング深さを議論する。

4-3. 一分子層アラキジン酸Cd膜から放出される二次イオンと照射エネルギー

一次イオンエネルギー依存性の検討は、厳密な意味では、一次イオン入射角度を固定し、議論されるべきである。しかしなが

ら、第2節で解説した様に、TOF-SIMS 装置は、照射エネルギーと入射角を独立に制御することが困難である。従って、以下の議論は、入射角度の影響が無視できると仮定して行なわれている。

図3は、アラキジン酸 Cd 膜から放出される特徴的な二次イオン $C_3H_5^+$, Cd^+ , $[M+H]^+$, $[Cd+M]^+$ を基板からの Si^+ を用い規格化し、一次イオン照射エネルギーに対しプロットしたものである。アラキジン酸 Cd

イオンが相対的に多く検出されることを意味している。アラキジン酸 Cd 膜のスパッタ収率または二次イオン化率は、分子状二次イオンであるが故に、一次イオン照射エネルギーに対する減少率が Si^+ に比較し大きいとも考えられるが、アラキジン酸 Cd 膜を構成する原子状の Cd^+ 二次イオン強度もアラキジン酸 Cd 膜から放出される分子状二次イオン変化と同様の傾向を示している。従って、高い一次イオン照射エネルギ

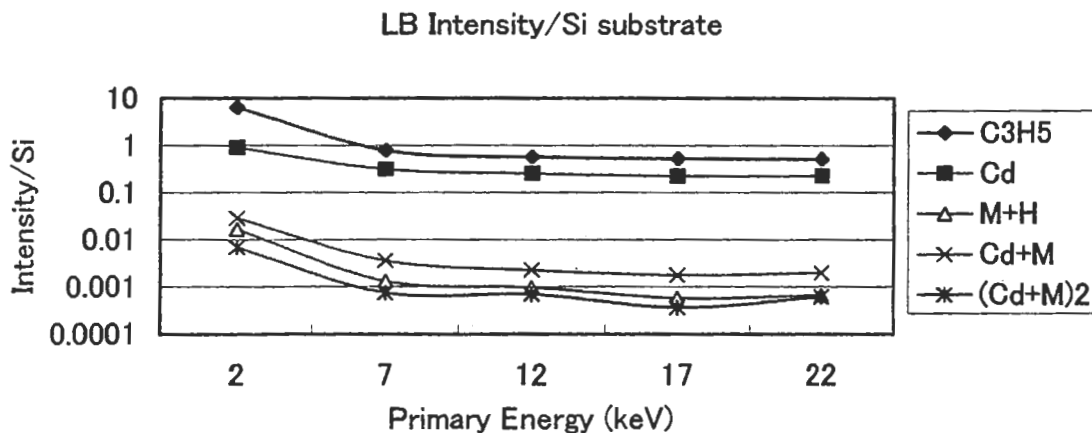


Fig3 Secondary ion intensities from a 1-layer LB film on Si substrate, normalized by Si^+ ion intensity, as a function of the primary beam energy

膜から放出される二次イオンは、2keV,75deg の一次イオン照射条件で最大値を示し、照射エネルギーが高くなり入射角が試料法線方向に近くなるにつれて基板からの Si^+ に対する相対信号強度が減少している。2keV,75度と17keV,39度照射条件を比較すると、 $[M+H]^+$ 二次イオン強度は1/25に減少し、 $[Cd+M]^+$ 二次イオン強度も1/15に減少している。つまり、規格化に用いた Si^+ とアラキジン酸 Cd 膜から放出される二次イオン強度は、一次イオン照射エネルギーの増加と共に、基板からの二次

イオンにおいて基板からの相対二次イオン強度が増加する理由は、スパッタ収率または二次イオン収率に由来するというよりはむしろ、サンプリング深さの変化に起因すると考えるほうが妥当である。事実、TRIM(J.F.Ziegler IBM) 計算に基づく Ga 一次イオンの侵入深さの点から、2keV 75度と22keV38度入射条件を比較すると、炭素膜中で1nmと13nmと算出され、10倍以上の侵入深さの差違が予想される。即ち、2keV 75度一次イオン照射条件は、大部分の Ga 一次イオンがシリコン基板に到達し

ていないことになり、実効的な二次イオン・サンプリング深さの極浅化が実現されたと考えられる。

5.まとめ

低エネルギー一次イオン照射は、実効的な二次イオン・サンプリング深さの極浅化を達成できることがアラキジン酸 Cd 膜で覆われたシリコン基板の実験から示唆された。一方、低エネルギー一次イオン照射時の質量分解能を最適化する作業も同時に検討され、低エネルギー一次イオン照射時の解析精度は、質量分解能の面から、通常のエネルギー照射と同等に高めることが可能なことも確認された。従って、極浅領域の微量金属汚染や有機汚染の判定などの分析要求に対し、TOF-SIMS 計測は、低エネルギー一次イオン照射を利用し、更なる、高精度化・高感度計測が実現されたと云える。

参考文献

- [1]D.van Leyen, B. Hagenhoff, E.Niehuys, A.Benninghoven : J. Vac. Sci. Technol. A7, (1994) p1790
- [2]S.Reichlmaier, J.S.Hammond, M. J. Hearn, D. Briggs : Sur. Interface Anal. 21 (1994) 739
- [3]Y.Abe, M.Shibayama, J. Sasahara, and J.Kozu :J.Sur. Anal. 6 (1999) 148
- [4]T.Hoshi, L. Zhanping, M. Tozu, R. Oiwa.:J.Sur.Anal.5(1999) 132
- [5]T.Hoshi, S. Yoshida, T. Watanabe, Y. Ichinohe, M. Kudo.:Appl.Surf. Sci. 142 (1999) 614
- [6]M.Kudo N. Ogura, S. Yoshida, T. Watanabe, K.Endo, T.Hoshi.: Proc.SIMS-XII(1999) 753

[7] K.J. Wu, R. W. Odom ;Proc. SIMS-XI (1997)525

[8]T.Hoshi, S. Yoshida, T. Watanabe, Y.Ichnohe, M. Kudo :Proc.SIMS-XI (1997)475

[9]F.Kotter, E. Niehuis, A. Benninghoven :Proc.SIMS-XI(1997)459

{査読者} シーエーシーズ (株) 横浜分析センター 阿部 芳巳氏

{査読者}

第3節で質量分解能の支配要因として、ToF 分析管のエネルギー収束性、時間検出器の分解能、一次イオンのパルス幅、の3点を挙げた後、一次イオンパルス幅の最短化のみを採り上げていますが、3つの支配要因の大小関係がわかりません。一次イオンパルス幅の最短化が質量分解能を支配する度合いを補足して記述すれば、本論文の意義がより明確になると思います。

{筆者}

上記の3つ支配要因の関係は、例えば、U.Jurgen et. al. Proc. of the 8th int. conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-VIII) John Wiley & Sons (1991) p277 の文献が参考になると思います。文献の中では、実測した質量ピークの半値幅をもとに、800ps~25ns の範囲でパルス幅をフッティングし、実効的な一次イオン照射時間を800psと決定しています。勿論、文献にも具体的な数値が記述されていますが、市販のTOF-SIMS 分析管の分解能 $M/\Delta M \sim 13000$ や時間検出器の分解能 $\sim 100ps$ は、 $\sim ns$ レベルの不確定さがある一次イオンパルス幅と比較し、質量分解能への寄与が小

さいことを前提にしています。

{査読者}

第3節で一次イオンパルスの圧縮を最適化したことが記述されており、最適化後の質量分解能が例示されていますが、最適化の具体的な検討経過がわかりません。例えば、各照射エネルギーに対する圧縮電圧の最適値を例示して、近似式(2)の妥当性を示して下さい。

{筆者}

通常よく使用している12keVの照射条件では、式(2)におけるVbと圧縮電圧印可のタイミングを検討しました。その結果、最適条件(最高質量分解能 $M/\Delta M=9712@C_3H_5^+$)がVb=750V付近であることが判明しました。その後は、式(2)に従い、一次イオンエネルギーEpとVbの関係を決定し、圧縮電圧印可のタイミングを2ns刻みで変化させ、質量分解能の最適値を決定しました。

{査読者}

第4節第1小節で、初めに一次イオン照射量として780pA@DCの値を使用したと明記しながら、その後の議論では、各一次イオン照射条件において一次イオン照射量を一定にすることが困難であると記述しています。本論文では、一次イオン照射量を一定にして実験できたのでしょうか、それともできなかったのでしょうか。

{筆者}

連続ビームで計測した時の一次イオンビームは、780pAと一定に保てたのですが、一次イオン照射量は一定に出来ませんでした。

た。TOF-SIMS計測では、一次イオンをパルス状に照射していますから、このような理解に苦しむ記述と成りました。本来ならパルスビーム電流を記述すべきですが、一発のパルスに含まれるイオン量ならびに単位時間当たりの照射回数から予想される電流値が80fA程度などで断念しました。

{査読者}

第4節第2小節で、一般的に金属表面から得られる二次イオンの情報深さが0.5nm、アラキジン酸Cdの分子長が2.2nm、であることを記述しています。クリーンなSi表面を2.2nm厚のアラキジン酸Cdが完全被覆していると仮定して、Si⁺の情報深さを0.5nmとすれば、Si⁺の強度は1/10以下ではなくて1/100以下程度まで減衰すると考えられます($\exp(-2.2/0.5)=0.012$)。にもかかわらずSi⁺が主ピークとして検出される現象は、アラキジン酸Cdの被覆状態が疎であることに加えて、Si⁺の情報深さがもっと深いためではありませんか。

{筆者}

Si⁺の情報深さは、二次イオンの放出深さが2原子層程度と云われていることから推定し、その推定が正しいとすると、アラキジン酸Cdの被覆状態が疎であると推定しました。本文を「1/100程度と予想されるが、主ピークとして検出されている。従って、アラキジン酸Cd膜は、銅などの金属と比較するとかなり疎の状態で基板に積層されている、或いは、Si⁺二次イオンの情報深さが深いと推定するべきである。」と変更しました。

ご指摘のように、Si⁺の情報深さをもっと深くした場合も、同様に計測結果を説明で

きるのも事実です。この点に関しては、引き続き、二次イオン生成メカニズム研究の一環として取り組んで行きたいと考えています。

{査読者}

第4節第3小節で、TRIM を使って炭素膜中の侵入深さを記述していますが、炭素膜は広範囲の密度を有しますので、計算に用いた炭素の密度値を明示下さい。

{筆者}

「非晶質な炭素膜の密度が 2.25g/cm^3 である」との仮定のもとに計算しました

{査読者} 東海大学教養学部 内田晴久氏

{査読者}

前半の部分について、まず式 (1) の近似を用いて、 θ_0 が 35 度のときの 4 つの照射エネルギーと入射角度の組み合わせが設定されており、ここで、入射角度が 39 度から 75 度となっておりますが、このように大きく変化する角度の変化に対して、近似がどの程度適切なものとなっているのか、読者にとって一概に判断できない部分があるように思われます。近似式のより詳しい仮定・条件、あるいは参考文献等について記述していただくと幸いに思います。

{筆者}

二次イオン引き込み電極は、試料に対して平行な平板です。この平行平板に一次イオンビーム照射口や二次イオン引き込み口などの穴が空いています。式 (1) では、これらの穴によるレンズ効果が無視できる

と仮定し、近似しています。一般には、正確な入射角度とエネルギーの関係は、問題にされるケースが少ないですが、ISS 計測を行っている例では、入射角度の項を見積もるため、式 (1) の様な近似式を用いています。

式 (1) は、W.Szymczak and K.Wittmaack : Proc. of the 7th int. conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-VII) John Wiley & Sons (1989) p65 を引用しました。また、ISS 計測の別な例では、 $\theta = \tan^{-1} \{ (1 / \tan^2 \theta_0 - V_s / (V_p \sin^2 \theta_0)) \}^{1/2}$ と記述している、D.Reed and J.E.Baker ; Nuclear Instr. And Methods in Phy. Res. 218 (1983) p324 もあります。

{査読者}

本論文では、ポジティブイオンを用いて分析がおこなわれていますが、照射エネルギーと入射エネルギーの組み合わせについて、ネガティブイオンの場合についても検討されると、後半の議論がより適確になると思われれます。照射エネルギーの依存性を議論される場合、特に最表面層の物質の検出感度に対しては、入射角度は著しい影響があるように思えます。ネガティブイオンの場合、一次イオンの照射エネルギーと入射角度の組み合わせが、ポジティブイオンの場合と異なるものになると考えられます。よって、そのような条件下であっても照射エネルギーの低下により最表面の物質に対する感度が上昇する (図3) ならば、まさに一次イオンの低エネルギー化が有効と結論できると思われれますがいかがでしょうか。Si や LB 膜がネガティブイオンで特に計測

しにくいということはないように思われます。

{筆者}

一次イオンの入射角度は、そのエネルギーと同様に二次イオンのサンプリング深さに影響すると考えています。ご指摘のように-SIMS計測においても同様な効果を確認することは、可能であると思います。しかしながら、-SIMS計測では、式(1)の引き込み電位 V_t が負の値です。つまり、エネルギーと角度の関係は、7keVと25度、12keVと30度、17keVと31度の様に、一次イオン銃取り付け角度 θ_0 から小さな角度(試料法線方向に近い角度)に曲げられます。その結果、-SIMS計測では、+SIMS計測と同じ照射エネルギーであっても、入射角度が試料法線方向に近づき、一次イオンの飛程(打ち込み深さ)が+SIMS計測と比較し、より深くなります。従って、本研究の極浅領域からの二次イオン生成には、試料の浅い領域に一次イオンを打ち込み可能な+SIMS計測による比較が有効であると考えました。

{査読者}

式(2)の Bunching における最適な圧縮電圧を求める式ですが、 d (圧縮板間の距離)よりもパルス長さをを用いるほうが良いのではないのでしょうか?

{筆者}

式(2)は、一次イオンパルスが圧縮電極間で最大限長くとる状態、つまり、圧縮電極間の端から端まで、一次イオンパルスが存在する状態を仮定した場合のものです。従って、一次イオンパルスの両端が圧縮電極の距離に等しいと考えて下さい。

{査読者}

Bunching を最適化した場合の質量分解能ですが、どの質量数についてでしょうか?

{筆者}

質量分解能は、CACs・阿部氏のコメントにもありましたが、一次イオンパルス幅が一番影響を与えるのは、飛行時間の短い低質量ピークです。例えば、U.Jurgen et. al. Proc. of the 8th int. conf. on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS-VIII) John Wiley & Sons (1991) p277 を参照下さい。従って、Bunching を最適化に最適なピークは、 H^+ です。

{査読者}

図1ですが、印刷が小さい(手元の原稿の印刷が不鮮明?)ことから、本文で議論されている内容(p.3、右 L.10~17)が確認できません。高精度化とは、分解能があがっているということでしょうか?

{筆者}

高精度化とは、「各照射エネルギーにおいて、高質量分解能条件下で、かつ、高感度な計測が実現されている。」ことを表現したかったのですが、文学的すぎました。

高質量分解能は、単に一次イオンパルス幅を短く(1ns)設定し、実現できます。しかしながら、この場合、一次イオン照射量は、一次イオンパルス幅に比例し、その数を増減させます。例えば、1nsのパルス幅照射は、10ns幅と比較し、二次イオン生成量が1/10に減少します。これは、質量分解能が高く、感度が低い計測です。

一方、本研究は、各照射エネルギーにお

いて、パルス圧縮を併用し、感度を 10ns のパルス幅に保ちながら、かつ、1ns の照射時間を実現しています。この意味で、高精度化(?)されていると考えました。

{査読者}

後半の議論についてですが、「TOF-SIMS のイメージ観察から、TOF-SIMS 空間分解能で観察する範囲において均一に積層されていると確認した。」とありますが、アラキジン酸 Cd 膜をスパッタしていった過程で、深さ方向に均一に強度が減少していったと理解してよろしいでしょうか？ あわせて非常に安定した単分子膜となることを示した文献が必要であると思われます。

{筆者}

説明が不十分で申し訳ありませんでした。上記の表記は、LB 膜が 120 μ m 領域で、均一に成膜されていることを、TOF-SIMS の Cd⁺二次イオンから確認しました。深さ分布と言うよりは面内分布とお考え下さい。また、アラキジン酸などの脂肪酸で作られた LB 膜は、B.Hagenhoff et. al.; Appl. Phys. 25 (1992) 818、或いは、G.Bolbach et. al.; Int. J. Mass Spectrom. and ion proc. 112 (1992) 93 なども二次イオン生成メカニズムの研究に用いている様に、TOF-SIMS 計測中も安定であると仮定し、計測結果をまとめました。