鉄鋼材料研究のための種々の機能を備えた イオンマイクロアナライザー

佐藤 公隆*・田村 一二三**

(昭和49年9月7日受理)

Ion Microprobe Mass Analyzer Equipped with Specific Devices
for Iron and Steel Research
Kimitaka SATO

(Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki, Kanagawa)
and Hifumi TAMURA

(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo)
(Received September 7, 1974)

1. はじめに

新しい鉄鋼材料の開発にあたって、たとえば、焼戻し脆性 (temper brittleness) や熱間加工性 (hot workability) のような物性は、きわめて重要であり、それらの性質を改善するため、結晶粒界 (grain boundary) や破面 (fracture) などにおける特定元素の偏析濃縮状況を詳細に調べ、その結果に応じて、特殊元素を添加してそれらの性質を緩和したり、あるいは不純物元素をできるだけ除去するような指向をするのが普通である。結晶粒界は、通常、数10Å程度のきわめて狭い幅領域しかなく、また、水素ブリストア (hydrogen blistering) などで生じた破面でも、その直下数Åから数10Å程度の極薄層のしかも局所領域をアプローチしなければならないことが多い。しかしながら、このような研究分野に対して、従来から賞用されている物理的解析のための装置、すなわち、電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー、電子線やX線による回折装置などは、いずれも表面あるいは表面層の、特に局所的な分析的情報を得るための手段としては適しておらず、近年、局所表面における新しい情報源の開発が待望されていた。

最近にいたって、電子技術や高真空技術の急速な進歩にともなって、新しい分析機器が次々と開発され、特に、Auger 電子放出¹⁾や光電効果²⁾ のようにすでに物

理的現象として認められておりながら、その測定が技術的に困難であったものでも、物理分析的信号が容易に得られるようになり、新しい物理解析技術³⁾⁻⁵⁾として脚光を浴びるようになったものが多い。その中には、本稿の主題であるイオンマイクロアナライザー (Ion micro probe mass analyzer, 以下、IMA と略記)⁶⁾⁻¹⁰⁾をはじめ、Auger 電子エネルギーアナライザー (以下、AES と略記)¹¹⁾⁻¹³⁾やX線光電子エネルギーアナライザー (以下、XPS と略記)¹⁴⁾⁻¹⁶⁾などのいわゆる表面局所分析に適したいくつかの分析機器も含まれており、いずれの分析機器も、鉄鋼材料の研究分野で、従来から推定の域を出ず明らかにされていなかった結晶粒界や破面などにおける微量元素の分布や偏析濃縮状況、あるいは酸化被膜の構造などについて、新しい知見や情報を提供するものと期待される。

以上のような観点から、筆者らは、表面局所分析の可能な機器の中でも、IMA が鉄鋼材料に関する焼戻し脆性の原因究明や熱間加工性の改善をはじめとする多くの研究にとって、強力な武器になると評価し、ニーズに沿って種々の新しい特殊機能を備えた IMA の仕様構成を設計するとともに、その適用性の検討を行ってきた¹⁷⁾⁻²¹⁾。

本稿では、鉄鋼の表面局所分析機器としての IMA の在り方、新しい仕様構成の装置設計とおのおのの機能の詳細、それを用いて行なった研究例を紹介するとともに、鉄鋼への応用の面から IMA の問題点や研究の進め方についても、できるだけ言及してみたい。

* 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (神奈川県川崎市中原区井田1618)

** 株式会社日立製作所中央研究所 (東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280)

2. IMA を必要とする研究分野

ここでは、鉄鋼材料の研究において、局所表面を対象としなければならない研究分野としてどのようなものがあり、かつ、筆者らが多くの表面局所分析機器の中からどのような理由、背景で IMA を評価し選定したかについて述べる。

2.1 表面局所分析における IMA の位置づけ

最近の物理分析の動向をみると、新しい装置がつぎつぎに開発されるとともに、一方では既存装置のソフト・ウェアの拡大が図られており、それぞれの分析装置にも長所短所があるため、まず、その中での IMA の位置づけを行わなければならない。ここで、表面に焦点を合わせて主な分析方法を、A) 既存の分析装置を活用するもの、と B) 最近の新しい分析手法、に分類してみると、つぎのようになる。

A) 既存の分析装置を活用するもの—1) 発光分光分析、2) けい光 X 線分析、3) スパーク形質量分析、4) 赤外および紫外分光、5) X 線マイクロアナリシス、6) 走査形電子顕微鏡など。

B) 最近の新しい分析手法—1) イオンマイクロアナリシス、2) Auger 電子エネルギー分析、3) X 線光電子エネルギー分析、4) イオン励起 X 線分析²²⁾、5) 低エネルギー後方散乱イオン分析²³⁾、6) 電場イオン顕微

鏡分析²⁴⁾、7) Mössbauer 効果²⁵⁾、8) フィールド・エミッション走査形電子顕微鏡分析²⁶⁾、9) 電子分光極微分析²⁷⁾など。

これらの分析手法の原理はそれぞれ異なり、分析対象物質(target) から二次的に発生放出する「電子」や「X 線」の挙動を測定対象とするものもあれば、物質内での「原子」や「分子」の結合状態などを対象とするものもあって、得られる情報も多岐にわたり種類もきわめて多い。ここで、鉄鋼材料物性の解析にあたって有用と思われる励起源として、とくに電子、イオンの荷電粒子や X 線にしぼり、それに関わりのある主な物理分析法の特徴を表 1 にまとめて示す。

IMA は、よく言われるように、原理上、微小部分分析という点で電子線プローブ X 線マイクロアナライザー(EPMA, または XMA)^{28), 29)}に、また固体試料から放出する二次イオンを質量分析するという点ではスパーク形質量分析器^{30), 31)}と類似しており、筆者らは、表 1 の比較表をもとにして、つぎに示す四項目の特徴を評価し、IMA の導入を考えた。

1) Å オーダーの極薄表面層の分析が可能であり、そのオーダーは XPS における光電子の脱出深さ (escape depth) より小さく、AES における Auger 電子の脱出深さにほぼ匹敵する。しかも、スパッタリング現象により、そのまま深さ方向の分析 (in-depth analysis) を容易

表 1 鉄鋼分析の対象となる各種物理分析機器の特性比較

分析技術	励起源	信号源	検出感度	最小面積	分析不能元素	分析対象深さ	In-depth analysis	特 徴 な ど
イオンマイクロアナリシス (IMA)	イオン	イオン	~50ppb (B in Si)	1~2 $\mu\text{m}\phi$	原則としてない	~Å	可	〔破壊分析〕イオン像による偏析分析、微量の定性定量
X線マイクロアナリシス (EPMA)	電子	X 線	~0.05%	~ $\mu\text{m}\phi$	H~Be	~ μm	否	〔非破壊分析〕X線像による偏析分析
Auger 電子分析 (AES)	電子	電子	10~1000 ppm	~ $\mu\text{m}\phi$	H, He	~Å	可	軽元素に効果大、Escape depth がきわめて小
X線光電子分析 (XPS)	X 線	光電子	~%	~10mm ϕ	H~B	~50Å	可	Chemical effect による状態分析
イオン励起 X 線分析 (IXA)	イオン	X 線	~10ppm	~mm ϕ	H~Be	<100Å	可	軽元素に効果大、制動放射線が少ない
走査形電子顕微鏡 (SEM)	電子	電子	—	<0.1 $\mu\text{m}\phi$	—	0.1 μm	—	表面の立体的観察
発光分光分析	電子	紫外可視光線	~1 ppm	~3 mm ϕ	ガ ス	100 μm	否	元素分析
けい光 X 線分析	X 線	X 線	~10 ppm	~15 mm ϕ	原則として Na 以下、C, O ?	100 μm	否	元素分析、特殊な状態分析
スパーク形質量分析	電子	イオン	10~100 ppb	~50 $\mu\text{m}\phi$	原則としてない	~10 μm	否	微量元素分析

に行なうことができる。

2) 質量分析を行なうので、XPS や AES に比べて、定量性がよいと思われる。

3) 一次イオンを μm 程度まで絞ることによって、特定二次イオンの走査像 (scanning image) を撮影することができ、かつ微量元素 (Si 中の B で ~ 50 ppb が検出限界) の検出ができるので、EPMA では検出限界 ($\sim 0.05\%$) 以下であるような微量元素についても局所における分布や偏析を調べることができる。

4) 水素をはじめあらゆる元素の分析ができ、とくに軽元素の分析が容易にできることは他の物理的分析技術でもその類をみない。

2.2 研究分野と装置設計に対する基本的な考え方

以上の諸点を念頭において、筆者らは IMA の導入にさきだて、主として鉄鋼材料の基礎的物性の解明や新鋼種の開発の研究に応用していくという観点から、活用が期待されており、かつニーズのある分野を調査、整理した結果、つぎの四点にまとめることができた。

- 1) 粒界偏析、凝固偏析における元素の挙動
- 2) 表面処理鋼板などの被膜の組成および元素分布
- 3) 鋼中水素の分析
- 4) 微小試料の組成

これらの諸テーマを土台として、それを解決していくために、装置構成上、ハード・ウェア、ソフト・ウェア両面を含めて、どのような機能が必要であるかについて、検討を加えた。その結果、つぎのような問題点が提起された。

1) まず、排気系が油拡散ポンプの場合、水素、炭素、窒素、酸素などの軽元素の定量的取扱いが可能であるかどうか。また、イオンポンプ、ターボモリキュラーポンプ、軸流分子ポンプなどのようなオイル・フリーのポンプを用いるメリットがあるかどうか。

2) 二次イオン走査像によってどの程度の偏析元素の分布が得られるか？

3) イオン銃は活性ガスをはじめ、種々のガスを使用できるようにしたい。一次イオンに不純物が混入するのをできるだけ防止する。

4) 一次イオンのビーム径を $1.0\ \mu\text{m}$ に絞れないか？理論的には可能である。

5) 試料室真空内で、試料を加熱処理したい。また、試料を真空中で低温脆性 (cold brittleness) を利用して粒界破断できる機構もほしい。

6) 深さ方向の分析 (In-depth analysis) においてスパッタリング効果をできるだけ有効に利用し、必要な質量スペクトルのみを測定できるようにステップ・スキャナ (step scanner) を設ける。

筆者らの鉄鋼材料の研究への適用を目的とした新しい IMA の基本構成は、これらの諸点をできるだけ解決できるように方向で設計するように努めた。

3. 目的に合った IMA の設計

このような基本的な方針に沿って、筆者の一人佐藤らは、市販されている IMA の中から、日立製作所、Applied Research Laboratories 社 (U.S.A.)³²⁾ および CA MECA 社 (フランス) の三社の装置について、その構成および仕様を徹底的に比較検討した。その結果、性能上もほぼ満足し、希望する種々の特殊機構を装着しやすく、かつ保守の容易さも考慮して、日立製作所の IMA-2 形を採用することにした。さらに、その装置構成上の設計について、新日本製鉄と日立製作所の関係者が十分な討論を行なって検討を加え、真空排気系は基本的にイオンポンプと油拡散ポンプを必要に応じて交換できるようにし、かつ特殊仕様として、

1) 試料破断機構^{17), 18), 20), 21)}

図 1 ウィーン・フィルターを装着したイオンマイクロアナライザー日立 IMA-2 形の機構系統図

図 2 鉄鋼材料研究のための種々の機能を盛り込んだイオンマイクロアナライザーの外観

- 2) 試料加熱機構²¹⁾
- 3) 三系統のイオン像観察機構²¹⁾
- 4) 線分析機構²¹⁾
- 5) 一次イオン分離機構^{17), 18), 20), 21)}
- 6) 二次イオンのエネルギー分離機構²¹⁾
- 7) ステップ走査機構²¹⁾

などの機能をもたせることになった。イオン源は従来デュオプラズマトロン形を用い、本稿のデータもすべてそれによるものであるが、現在（昭和49年8月）ではロー・カソード形(hollow cathode lamp)とし、真空排気系は、全四系統のうちイオン銃部のみを油拡散ポンプとし、他の三系統を一台のイオンポンプ（排気能:400l/sec）で処理している。完成した筆者らの IMA の全体の構成を図 1 に、また外観写真を図 2 に示す。

4. IMA および特殊機能の特性

筆者らの新しい IMA およびその種々の特殊機構の性能について以下に述べる。

4.1 試料破断機構

鉄鋼材料の物性を調べる場合、結晶粒界を分析対象としなければならないことが多いので、試料をあらかじめ粒界で破断してその破面を分析できるように、とくに真空内試料破断機構を設けた。この機構は筆者らの IMA にとって大きな特徴となっており、しかも、IMA に試料破断機構を導入したのは、筆者らがはじめてであり、他に類例がないようである。

この機構は、IMA と同一真空中で試料を破断し、その破面が汚染 (contamination) や酸化 (oxidation) されな

図 3 鉄鋼材料の破断のために新しく設計された「試料破断機構」主要部の断面図

いような状態で分析を行なうことを目的としており、その設計にあたっては、筆者の一人佐藤が所属する研究所においてさきに Auger 電子エネルギー分析装置に装着した同種機構^{33), 34)}の経験が有効に活用された。この新しい機構は装置の試料室と同一真空中にあり、供試料をあらかじめ液体窒素で -160°C まで冷却しておき、低温脆性を利用して破断する方式を採用した²⁰⁾。

この機構は、試料導入部、試料破断室および試料移送ハンドルを主体とし、これに付随した試料観察窓 (obser-

図4 「試料破断機構」のための試料ホルダー。破断試料が四個同時に装てんできる。左側の試料は破断前であり、右側の試料は破断後で試料上部破片が中央くぼみ中に回収されている。

vation window), 試料冷却部および被破断試料の温度を検出するための熱電対 (thermo-couple) から構成されており、主要部の断面は図3に示すようになっている。被破断試料は、原則として長さ20 mm、外径4 mmの丸棒で、その中央部に0.5 mmのV字溝をつけたものを使用し、図4に示すように同時に四個の試料ホルダーにセットして順次破断することが可能であるようにした。破断操作は、試料破断軸 (rod for fracture test) をハンマーで軽くたたくことによって行なわれる。測定供試料は、破断によって図4に示すように、試料ホルダーに固定されたまま残り、折れた試料片は試料ホルダーの中央部のくぼみに回収されるようになっている。この新しい試料破断機構は、図5のようなもので、これが IMA の試料導入部に図6に示すように装着されている。破断された試料は、試料ホルダーに装てんしたまま試料導入部まで移送したのち、通常の試料導入の手順にしたがい真空状態で試料室まで運ぶようになっている。

試料は、破断する前に、液体窒素によって -160°C まで冷却しておく。その冷却特性は、熱電対からの信号を図7に示すように記録計に画かせ、冷却状況をモニターすることができるようになっている。最初の冷却到達時間は、通常10分程度である。図7の中で、冷却曲線に四回ステップがでているのは、各破断操作ごとに試料ホルダーの位置を 90° ずつ移動させるために、一時的に熱電

図5 「試料破断機構」の外観

対からはずれるからである。

4.2 試料加熱機構

IMA に試料加熱のための機構を設けることは、鉄鋼材料における拡散 (diffusion) や偏析 (segregation) などの高温下での元素の挙動を調べる上でも、また、この機構を利用して試料表面での汚染を除去できる可能性もあるので、きわめて大切であると思われる。筆者らは、このような考えにしたがって、IMA に電子線加熱方式に基づく試料加熱機構を設けた。

この電子線加熱方式は、加熱に要する消費電力が少なく、かつ熱の集中度が良好であるという利点をもっている。図8にこの加熱方式の概略を示す。電子線加熱を行なう電極は、大量の電子線を得るための傍熱形のカソードと、アノードとして装置本体の試料室内のシールド電極を利用した構成とし、電子線の収束は、ピエス構造によっている。

供試料は、熱伝導による熱損失を少なくするため、外

図 6 イオンマイクロアナライザー本体に装着された「試料破断機構」

図 7 「試料破断機構」の試料冷却時における 試料冷却特性曲線

図 8 イオンマイクロアナライザーに採用した「試料加熱機構」

径 10 mm のモリブデン製受皿にのせ、受皿は 3 本の細いモリブデン製針でささえて固定するようにした。この機能による全放出電流は、フィラメント電力 10~12W、電子加速電圧 250~1500 V であるから、 $200\text{ }\mu\text{A}\sim 15\text{ mA}$ 程度になる。加熱温度は、最大で 800~1000℃程度である。この機構の特性については、改めて検討の上、別途報告したい。

4.3 イオン像観察機構

鋼 (steel) は数 10 種類におよぶ元素からなる鉄基合金であり、通常きわめて複雑な組織を有している。したがって、鉄鋼材料の研究において、それぞれの含有元素の存在形態や分布を調べる必要があり、そのために、イオン像はモニターとして役立つことが多い。その上、二次イオン像や二次電子像によって、試料表面の起伏を、各元素ごとの二次イオンや二次電子の放出能の差により、コントラストとして観察することも可能³⁵⁾であり、それらの用途はきわめて広いと思われる。

筆者らの IMA は、図 9 に示すように三基のディスプレイ (CRT) を備え、目的に応じて使い分けられるようになっている。そのうちの二基は残光性であり、他の一基は非残光性である。右側の一基は残光性で、通常、全イオン像や二次イオン像を画かせ、特性イオン像などを撮影するための試料上の場所を選ぶために用いる。また、左側下部の一基はやはり残光性で主として撮影すべき走査像の様子を確認するために利用し、その画面が適当であることがわかれば、左側上部の非残光性のディス

図9 三基からなるイオン像観察システム。右側の一基と左側下部の一基は残光性で、左側上部の一基は非残光性である。

図10 一次イオン分離のためのウィーン・フィルター。鏡体上部の白色筒下部がそれである。

ブレイに転画し、ポラロイドカメラで、目的とする走査像を撮影できるように工夫したものである。

4.4 一次イオン分離機構

IMA のイオン源に導入されるガスには不純物としてのガスも含まれており、また真空排気系からの混入ガス

の影響も受けるので、一次イオンビーム中には種々の不純物イオン種が混在することになる。筆者らは、この不純物イオンの有無が分析結果に与える効果について興味をもち、装置構成の設計段階でその実験を行なうことができるように配慮した。

そのためには、一次イオンビームが試料表面に到達する前に、純粋なイオン種のみを取り出すことができ、かつ不純物イオンを除去した場合と除去しない場合の効果を比較できるような機能が必要である。Liebl³⁶⁾は、この一次イオン分離に磁場形質量分析計を用いているが、この機構自体かなり大形になり、かつ扇形であるため不純物イオンを除去しない場合の実験が困難である。そこで、筆者らの IMA では、電子エネルギー分析器として広く用いられている、いわゆるウィーン・フィルター (Wien filter)⁵²⁾が適度の分解能(50)を有し、かつ透過能のすぐれた直線構造の小形質量分析計であることに注目して、一次イオン分離機構 (device for separation of primary main ion with its impurities) として採用することにした。

図10は、このウィーン・フィルターを装着した IMA 本体の鏡体部の写真である。このウィーン・フィルターは、静電レンズと電磁場から構成されており、その中で一次イオンビームはまず静電レンズによって軸対称に絞られて平行ビームとなり、さらに電場と磁場が直交している電磁場によって質量分離される仕組みになっている。

このウィーン・フィルターは、電場電圧が $\pm 250\text{V}$ 、磁場の強さが4500ガウスという性能をもつ。図11~12にこのウィーン・フィルターを作動させ、試料台上のファ

図11 イオンポンプによって排気して間もなく測定した一次イオンの質量スペクトル

図12 一次イオンの質量スペクトル。イオンポンプ作動後、約50日を経過したときのもの

ラディ・カップ (Faraday cap) 中に照射し微少電流計 (マイクロマイクロアンメーター) を通じてとり出した一次イオンビームの質量スペクトルを示す。図11は、イオンポンプを作動させてから、ほぼ数日後に測定したものであり、図12はさらに50日程度経過したときのものである。この結果から、不純物イオン種が経時変化しており、酸素関与イオンが次第にすくなくなり清浄化されていること、さらにウীন・フィルターの磁場を $^{40}\text{Ar}^+$ に設定しておけば、不純物イオンがよく分離されることがわかる。

4.5 ステップ・スキャナ

イオンマイクロアナリシスでは、当然、質量スペクトルを測定しなければならないことが多いが、ある質量範囲のすべてのスペクトルを走査するには、それ相応の時間が必要であり、その間にも試料表面はスパッタリング現象によりどんどん剝離されるので、得られる質量スペクトルのはじめの M/e の部分とおわりの M/e の部分では正確には異った深さ面の情報を示していることになる。筆者らは、このような質量スペクトルの中には、必要のないピークもあるので、とくに深さ方向の分析 (in-depth analysis) を効果的に行なうため、できるだけ必要なピーク群のみをすばやく測定できるようにすれば便利であると考えて、ステップ走査機構 (step scanner) を IMA の中に組込むことにした。

このステップ・スキャナは、質量スペクトルのうち、必要なピーク群をゆっくり走査し、不必要な部分はきわめて短時間に走査できるようになっており、その機能は磁場の全走査範囲において任意の三ステップを設定でき、それぞれのステップは M/e 1 ~ 5 相当分の幅を可変操作できる。図13にステンレス鋼を試料としてステップ走査した例を示す。なお、ステップ・スキャナの鉄鋼材料研究への応用例は5.2で詳述する。

4.6 その他の機能

以上で紹介した主な諸特殊機構のほか、筆者らの IMA は、鉄鋼材料研究への応用という観点から、目的に応じて使い分けられるように多くの機能をもつように工夫した。イオンパルス計測のためには、1024チャンネルの日立マルチチャンネルアナライザーが組込まれてい

図13 ステップ・スキャナを用いて測定したステンレス鋼の質量スペクトル

る。また、検出感度をあげられるように必要に応じて試料室に酸素などのガスを導入してその雰囲気をつくることのできるようになっており、セクター電場を利用して二次イオンをエネルギー分離したり、試料をX、Y両軸方向に線分析(line analysis)するための機構などももつように配慮した。

5. 鉄鋼材料研究への応用例

この新しい多くの機能を備えた IMA を用いて、種々の鉄鋼材料の研究への適用を試み、いくつかの成果とともに、今後の適用の見通しに関して数多くの知見が得られた。それらの中から、代表的な例として、ポピュラーな使い方をした例（水素ふくれ面における微量元素の偏析の解析）、ステップ・スキャナを用いて深さ方向の分析をした例（電解クロム酸処理鋼板被膜の解析）および試料破断機構を活用した研究例（結晶粒界破面における特定元素の濃縮の解析）について、以下に紹介することにした。

5.1 水素ふくれ面における微量元素の偏析の解析

IMA は、他の表面局所分析機器に比べて、きわめて感度のよいことが大きな特徴の一つである。したがって、イオン走査像の検出能もよいと考えられ、たとえば、EPMA の特性X線像では明りょうなコントラストが得られず、検出困難であった元素の分布についても、新しい知見や情報が得られるものと期待される。

筆者らは、この効果を確かめるために、供試鉄鋼試料に水素を電解チャージして水素ブリストア (hydrogen blister) を発生させ、得られたふくれ面について、微量元素の偏析状況を特性イオン走査像や質量スペクトルによ

図14 水素ブリストアによってできた破面。中央部圧延方向に走っているのが、硫化マンガン析出物

図15 水素ブリストアを発生させた鋼の正常部(normal)と異常部(abnormal)の質量スペクトル。イオン強度は $^{56}\text{Fe}^+$ の強度を基準に比較する。

図16 水素ふくれ面の特性イオン像。Sのみ負イオンで撮影した。

って調べた。その結果、EPMA によってマンガンといおうの分布しわからなかったものが、IMA によってさらに有効な知見が得られることが確かめられた。すなわち、図14に示す母材の正常な部分(normalと指定)とふくれの発生した部分(abnormalと指定)について、二次イオンの質量スペクトルを測定した。測定条件は、一次イオンの加速電圧が15 keV、二次イオンの加速電圧が3 keVであり、一次イオンビーム径は300 μm 、試料電流は80 nAであった。

得られたスペクトルの一例を図15に示す。このスペクトルで検出された諸元素について、 $^{54}\text{Fe}^+$ に対するそれぞれのイオン強度比を求めてみたところ、ふくれ面の部分(abnormal)にアルミニウム($^{27}\text{Al}^+$)、けい素($^{28}\text{Si}^+$)、バナジウム($^{51}\text{V}^+$)、ニオブ($^{93}\text{Nb}^+$)などが濃縮していることがわかった。さらにこの様子を特性イオン像で観察したところ、図16のような元素の分布像が得られ、ニオブなどが硫化マンガンと考えられる析出物の近傍に濃縮していることが認められた。

以上の一例からだけでも、この水素ふくれ面のように合金元素の偏析のある試料の場合には、IMA を効果的に活用できることがわかり、EPMA では検出できないような微量元素の挙動について、新しい情報が得られることが明らかとなった。

5.2 電解クロム酸処理鋼板被膜の解析

電解クロム酸処理鋼板(tin free steel, 以下、TFS と略記)³⁷⁾は、最近のすず資源の減少により、ブリキ(すずメッキ鋼板)にかわる新しい表面処理鋼板として開発され、ビール缶、ペイル缶、王冠などに利用されるようになったものである。この表面被膜は、図17に示すように、クロム水和酸化物層(hydrated chromium oxide film)と金属クロム層(metallic chromium film)の二層構造からなっているとされているが、本実験で使用した TFS は、クロム水和酸化物層がほぼ100Å、また金属クロム層が150~200Å程度の厚さがあると推定されているもので、膜厚が両層合せて300Å程度できわめて薄いことが特徴である。その構造については、赤外吸収スペクトル³⁸⁾やXPS³⁹⁾などによって解析されているが、いずれも推定の域をでていないのが現状である。

図17 “Tin Free Steel” の断面モデル。この表面被膜の厚さはクロム水和酸化物層が約100Å、金属クロム層が150~200Å程度と推定されている。

図18 “Tin Free Steel” 表面被膜の深さ方向における正イオン質量スペクトル

図19 “Tin Free Steel” 表面被膜の深さ方向における負イオン質量スペクトル

そこで、筆者らは、このTFSの表面被膜について、IMAではどの程度の情報が得られるかを調べた¹⁹⁾。まず、深さ方向(in-depth)で質量スペクトルが大略どのように変化するかを調べた結果を図18~19に示す。図18は正イオンの質量スペクトルの深さ方向での変化を示すものであるが、この結果からだけでもクロムと鉄がかなり顕著な変化を示すことが明らかである。また、とくに軽元素については、負イオンの方が感度がよいので、正イオンと同じように質量スペクトルの変化を調べたところ、図19に示すような結果が得られ、酸素やいおうの深さ方向の分布について有効な知見が得られることがわか

図20 “Tin Free Steel” 表面被膜の in-depth analysis. 正イオンは全イオンで較正してある。

った。これらの予備実験をもとにして、ステップ・スキャナを有効に利用して、TFS 被膜の深さ方向における主な構成元素の分布を詳細に調べて、その結果をまとめたのが図20である。この結果から、いまかりに被膜の各層においてマトリックス効果の影響が少ないものと仮定すれば、鉄とクロムは相反した挙動をとり、かつ微妙な変化を示しており、またいおうと酸素は分布位置が異なり、酸素よりもいおうの方が比較的表面近傍に多く存在するものと推定される。この様子は、図21のような表現をすれば、なお一層明りょうに評価することができる。

ここで、 $^{32}\text{S}^-$ が $^{16}\text{O}_2^-$ の影響をうけることが予想されるので、 $^{32}\text{S}^-$ と $^{34}\text{S}^-$ が同位体比どおり検出されているかどうかを調べてみた。その結果は図22に示すようになり、ほぼ同位体比どおりの相関があることがわかり、本実験の測定条件下では $^{32}\text{S}^-$ は酸素 ($^{16}\text{O}_2^-$) の影響をほとんどうけないことが確かめられた。

なお、ここで IMA を用いて深さ方向の分析 (in-depth analysis) を行なう場合の筆者らの

図22 “Tin Free Steel” 表面被膜の in-depth analysis における $^{32}\text{S}^-$ と $^{34}\text{S}^-$ の同位体比の確認

1) 全イオン電流による検出イオン強度の補正⁴⁰⁾、および

2) スパッタリング速度による深さの推定⁴¹⁾、のそれぞれの方法について、簡単にふれておく。

イオン・スパッタリングにより放出する二次イオンの強度は経時変化するので、何んらかの補正が必要である。筆者らは「全イオン強度モニター法」⁴⁰⁾によればある程度正確な補正ができることに注目し、イオン強度の較正を必要とする場合はすべてこの方法を活用するようにしている。全イオン強度モニター法は図23に示すような原理により、装置本体中質量分析系の電場と磁場との間にあるβ-スリット (resolving slit) で検出した全イオンの強度を、目的とする特定イオンの強度とともに同時記録させて、その比をとって補正するものである。この方

図21 “Tin Free Steel” 表面被膜の in-depth analysis における $^{32}\text{S}^-$ 、 $^{34}\text{S}^-$ と $^{16}\text{O}^-$ との関係

法によれば、後述する結晶粒界破面などの分析においても、容易に凸凹の効果を較正することができる。

また、スパッタリング速度は、つぎのようにしておおよその推定をすることができる⁴¹⁾。すなわち、いま、試料がイオン電流 i_p なる一次イオンビームで照射されて、質量分析計のコレクター・スリットに流れこむ質量数 M をもつ元素または分子によるイオン電流 i_M は、試料のスパッタ率の差異を無視すれば、式(1)で与えられる⁴²⁾。

$$i_M = i_p \cdot S_M^+ \cdot \eta (C_M/10^6) \text{ (ppm)} \quad (1)$$

ここで、 η は二次イオンの利用率、すなわち質量分析計で有効に利用されるイオン流の全発生イオン流に対する比であり、 S_M^+ は質量数 M の二次イオン放出能 (ions/ion)，すなわち、一次イオン1個に対して何個の二次イオンが発生するかを示す量である。また、 C_M は試料中に含まれる質量数 M の原子濃度を示す。

式(1)をもとにして筆者の一人田村は単分子層における分析感度とスパッタリング速度との関係を計算し、図24のような相関を得た⁴¹⁾。この相関図を用いれば、一次イオン電流密度からおおよそのスパッタリング速度を推測することができる。

5.3 結晶粒界破面における特定元素の濃縮の解析

IMA によって結晶粒界における偏析などの分析を行なう場合、つぎのような二通りの方法が考えられる。

1) 二次イオン像により試料表面における粒界の分布像を観察、撮影したり、あるいは線分析 (line analysis) を行なう場合——分布像が得られれば直観的であり、用

図23 「全二次イオン強度モニター法」の原理図。

βスリットで検出した全二次イオンで特定二次イオン強度を補正する。

図24 電流密度とスパッタリング速度との相関図。

スパッタリング速度に対応してそのときのおおよその検出限界 (detection limit) を目盛っている。本図は Ar を一次イオン種として用い、分子のスパッタ率を1と仮定して求めた。

途も広いと考えられる。しかし、粒界の幅そのものが μm 以下で Å オーダーであるため、一次イオンビーム径 (分解能) から考えても測定できない場合が多い。

2) 試料を結晶粒界で破断してその破面を分析する場合——試料をあらかじめ同一装置内で真空中で破断することができれば、試料面の汚染 (contamination) の影響もおさえられ、そのまま容易に分析に供し得るようになり、得られるデータも有効であると考えられる。

ここでは、試料破断機構を実際に用いて、(2)の方式により結晶粒界破面の分析を行なった二、三の結果を述べる。

第一の試料は、純鉄にすずを1.5%添加し、 1250°C で1時間保持後、食塩添加氷水中で焼入れしたものを用いた。この試料の粒界破面におけるすずの濃縮はすでに AES によって確かめられているものである。分析条件は、一次イオンビーム径を $700\mu\text{m}$ に拡大し、試料電流を 3 nA とした。この実験では、 $^{120}\text{Sn}^+$ について、破面からの深さ方向の濃度分布を調べることを目的とし、イオン強度の経時変化とともに全イオン電流の変化を同時に検出測定し、それをモニターとしてイオン強度を補正できるようにした⁴⁰⁾。その結果、図25に示すような曲線が得られ、 $^{120}\text{Sn}^+$ 、 $^{56}\text{Fe}^+$ のイオン強度を全イオン電流で補正しても、明らかにすずが破面 (結晶粒界) に濃縮していることが確かめられた。

第二の試料は、 $3\text{Mn}-0.4\text{Mo}-0.1\text{C}$ 系の試験溶解鋼で、ニッケル、クロムなどを添加し、溶体化 (solid solution treatment)、靱性 (toughness)、および脆化 (brittleness) の

図25 Fe-1.5% Sn 合金の結晶粒界面におけるすずの濃縮の分析

図26 3Mn-0.4 Mo-0.1C 系試験溶解鋼の結晶粒界における主要合金元素の偏析

各処理をしたものである。分析条件はいずれも第一の試料と同じようにした。その結果は、図26に示すようになり、モリブデン、ニッケル、銅などが結晶粒界に多く、一方、マンガンやクロムなどは結晶粒内よりも少ないという傾向が認められた。

以上の結晶粒界の分析における濃縮層は、図24の相關図から推定すると、電流密度が $6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ であるから、 $\sim 20 \text{ sec./monolayer}$ のスパッタリング速度となるので、せいぜい1～2分子層と考えられる。

なお、ここで、試料破断機構の効果を確かめるために、前述の Fe-1.5%Sn 試料を用いて、真空中で破断した後、そのまま分析した場合と、試料を一度大気中にとり出してから1時間放置して再び装置内にもどして分析した場合について、破面での汚染 (contamination) や吸着 (adsorption) の様子を比較、検討した。その結果は、図27および図28に示すようになり、大気中にさらした試料では、 $^{12}\text{C}^+$ と $^{16}\text{O}^+$ のイオン強度が深さ方向で興味深い変化を示し、炭素は最表面に多く、炭素が少なくなるとつれて酸素が多くなること、一方、真空中でそのまま処理した場合は、炭素、酸素ともに表面における存在は認

められなかった。この現象は、真空中破断処理の効果がきわめて大きいことを示しており、大気中に一度さらすとただちに破面にきわめて薄い酸化膜が生成し、その上に炭素が吸着することによって解釈される。

以上のように、筆者らが IMA に対して始めて試みた「試料破断機構」の装着は、試料面を大気中にさらすことなく、そのまま真空状態で分析を行なうことができるので、注意深く活用すれば、IMA の利点を最大限に生かすことができ、結晶粒界の性質に関して AES などでは得ることのできない貴重な知見や新しい情報が得られることが明らかであり、今後の研究の展開が大いに期待される。

6. 今後の研究の展開

IMA は、以上に述べたように、鉄鋼材料の研究にとってきわめて有力な武器になることは明らかである。しかし、その反面、現段階で IMA のデータを過信すると誤った解釈をする可能性もある。今後ともこの分野に広範囲に IMA を適用していくためには、なお多くの問題点があり、特に、ソフト・ウェアのより一層の進歩を期

図27 「試料破断機構」による試料破断における効果。炭素の吸着の様子

図28 「試料破断機構」による試料破断における効果。酸素の吸着の様子

待しなければならない。ここで、筆者らのこれまでのささやかな経験から今後とも解決していかなければならないと考えられる IMA の基本的な問題についてふれておきたい。

1) 定量分析に関する基礎、実用両面の研究の強力な推進——AES と比較して IMA の方が定量精度がよいと言われている。検量線法⁴⁸⁾のほかに熱力学的なアプローチ、(CARISMA)^{44), 45)}があり、次第に評価されてきている。

2) 一次イオン分離の有無が分析データにどのような影響を与えるか？——不純物イオン種を除去することによる効果が、はたしてどの程度であるかは興味深い問題である。

3) 真空排気は、イオンポンプと油拡散ポンプとでどの程度の差があるか？——この効果を明確にすることが必要である。

4) 二次イオンのエネルギー分離の有効利用

5) 一次イオン、二次イオンともに正、負イオンの使いわけの明確化——一次イオンとしてはアルゴン、酸素⁴⁶⁾、塩素、セシウム⁴⁷⁾などが利用されているが、その使いわけをよりはっきりさせたい。二次イオンについては、正、負イオンによって感度が異なり、一般に炭素、酸素、いおうなどの軽元素は負イオンの方が感度がよいようである。

6) 試料表面の粗さの影響——EPMA では顕著に効く。AES では比較的無視したいき方をしている。それでは、IMA の場合はどうか。筆者らは前述の「全イオン強度モニター法」⁴⁰⁾でその効果を較正している。この問題は、スパッタリングによる表面状態の変化と合せて考えなければならない。最近、フィールドエミッション走査形電子顕微鏡によるスパッタ面の観察結果が発表されている⁴⁸⁾。

7) 水素、酸素、窒素、いおうなどの分析⁴⁹⁾——鉄鋼材料では、たとえば、水素脆性 (hydrogen brittleness) などの現象解明のために、水素の分析がきわめて重要である。EPMA でも、AES でも、水素の分析はできない。IMA は水素の分析が可能な数少ない分析機器の一つである。これらの軽元素の定量的取扱いの研究が望まれる。

8) 粉体などの分析——黒鉛添加錠剤法やエレクトロン・スプレー法などが試みられている。粉塵⁵⁰⁾、希土類元素⁵¹⁾などの分析に応用されている。標準試料をどうするか、内標準法はどうかなど、今後とも検討していかなければならない課題が多い。

7. おわりに

IMA の導入にあたって、筆者らは、多くの関係者と綿密な討論を行ない、できる限り鉄鋼材料の研究のニーズに合った装置構成を設計するように努めた。本稿では、その結果でできた新しい IMA と多くの特殊機能の詳細を述べ、さらにその IMA を用いて検討した、水素ふくれ面や結晶粒界破面における合金元素の濃縮、電解クロム酸処理鋼板の表面被膜における主要構成元素の深さ方向の分布などの研究について紹介した。これらの研究テーマは、いずれも IMA のあらゆるソフト・ウェアを駆使しなければ解決できないものばかりであり、

IMA の鉄鋼材料への応用の「粋」がこの中に集約されているともいえる興味深いものであろう。

筆者らは、本研究を通じて、IMA が鉄鋼材料の研究にとって有力な武器になることを確かめ、現段階で一応所期の目的を達成することができた。これからは、このIMA を如何に有効に活用していくかが大切な問題であり、それと同時に表面局所分析関連機器、たとえば AES や XPS などとの併用も必要に応じて考え合せ、鉄鋼材料への適用研究を強力に推進するとともに、材料解析の諸手法の体系化に努めていかなければならないと考えている。

謝 辞

本稿を終るにあたり、本装置の導入に際して、ご支援とご鞭撻をいただいた新日本製鉄㈱常務取締役研究開発本部長大竹 正博士、基礎研究所長長島晋一博士ならびに生産技術研究所副所長瀬川 清博士に、さらに有益なご討論をいただいた松本竜太郎室長、山口直治博士、南雲道彦博士、井上 泰博士、村田朋美博士、測定を担当された鈴木堅市氏をはじめ関係者各位に深甚なる謝意を表します。また、本装置の製作面でご援助いただき、かつ設置後も有益なご助言をいただいている㈱日立製作所中央研究所鹿又一郎博士、近藤敏郎主任技師ならびに那珂工場中嶋康雄副技師長をはじめ開発、設計関係者各位に謹んで感謝いたします。

さらに、本研究の過程でいろいろな面からご懇切なるご指導をいただいている大阪大学篠田軍治名誉教授、東京工業大学工学部染野 檀教授、早稲田大学理工学部中山忠行教授ならびに大阪大学工学部志水隆一助教授に心から感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) P. Auger: J. Phys. Radium., **6** (1925), 205.
- 2) H. Hertz: Ann. Physik, **31** (1887), 983.
- 3) K. -H. Herrmann: Metallwiss. u. Tech., **26** (1972) 785.
- 4) 日本金属学会会報, **11** (1972), No. 11. 「特集・状態分析のための実験技術」
- 5) 中山勝矢: 金属表面の化学 (日本金属学会セミナー・テキスト) (1971), p. 1
- 6) R.F.K. Herzog and F. P. Viehbock: Phys. Rev., **76** (1949) 885.
- 7) J. -M. Rouberal et P. Basseville: Revue Technique Thomson-CSF, **4** (1972) 135.
- 8) C. A. Evans, Jr.: Anal. Chem., **44** (1972) No. 13, 67A.
- 9) 大村一郎: 分光研究, **19** (1970) 251.
- 10) 田村一二三: Ref. 4, p. 813.
- 11) C. C. Chang: Surface Sci., **25** (1971) 53.
- 12) D. F. Stein, R. E. Weber and P. W. Palmberg: J. Metals, (1971) Feb., 39.
- 13) 小野雅敏: 金属材料, **12** No. 8 (1972) 99.
- 14) A. Trautwein and W. Keune: Metallwiss. u. Tech., **26** (1972) 435.
- 15) 池田重良: 化学, **26** (1971) 774, 879.
- 16) 浜口隆信, 江口晴一郎, 佐藤幸弘: 金属表面技術, **24** (1973) 285.
- 17) 佐藤公隆: 鉄鋼基礎共同研究会, 固体質量分析法の鉄鋼業への応用シンポジウム論文集 (日本鉄鋼協会, 1974. 2), p. 89.
- 18) R. Matsumoto, K. Sato and K. Suzuki: 6th International Vacuum Congress (Kyoto, 1974. 3), Japan. J. appl. Phys., Suppl. 印刷中.
- 19) K. Sato, K. Suzuki and R. Matsumoto: to be published.
- 20) 松本竜太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **60** (1974), 1980.
- 21) 長島晋一, 松本竜太郎, 佐藤公隆, 鈴木堅市: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会 (1974. 9) 提出資料.
- 22) 寺沢倫孝: 応用物理, **41** (1972) 1319.
- 23) 平木昭夫: Ref. 4, p. 831.
- 24) E. W. Müller and T. T. Tsong: Field Ion Microscopy, Principles and Applications, (Elsevier, 1969).
- 25) H. Frauenfelder: Mössbauer Effect (W. A. Benjamin, 1963).
- 26) 斎藤尚武, 柿沼行雄, 菰田 孜, 戸所秀男, 野村節生: 日立評論, **56** (1974) 265.
- 27) ㈱明石製作所パンフレット「電子分光極微分析装置 MAX」(1974).
- 28) W. Reuter: Surface Sci., **25** (1971) 80.
- 29) E. Eichen, F. Kunz and J. Tabock: Application of Modern Metallographic Techniques (ASTM Special Technical Publication No. 480, 1970), p. 183.
- 30) A. J. Ahearn: Mass Spectrometric Analysis of Solid (Elsevier Pub. Co., 1966).
- 31) K. Sato, R. Suzuki, N. Yamaguchi and O. Kammori: Mass Spectroscopy (Japan), **17** (1969), 733.
- 32) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne: Science, **175** (1972) 853.
- 33) H. G. Suzuki and M. Ono: Trans. Iron Steel Inst. Jap., **12** (1972), 251.
- 34) 岡田秀弥, 小川洋之, 小俣裕保: 表面, **12** (1973), 148.
- 35) H. Tamura, T. Kondo and T. Hirano: Proceedings of the 6th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis, eds. G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa (University of Tokyo Press, Tokyo, 1972), p. 423.
- 36) H. Liebl: J. appl. Phys., **38** (1967), 5277.
- 37) S. Yonezaki: Sheet Metal Ind., **48** (1971), 25.
- 38) 末高 洽: 日本金属学会誌, **32** (1968), 301.
- 39) 佐藤公隆, 船木秀一: 分光研究, **22** (1973) 143.
- 40) 田村一二三, 津山 斉: 鉄鋼基礎共同研究会,

- 固体質量分析法の鉄鋼業への応用シンポジウム
論文集 (日本鉄鋼協会, 1974, 2), p. 51.
- 41) 田村一二三: 応用物理, **42** (1973) 817.
- 42) H. W. Werner and H.A.M. de Grefte: Vakuumtechn., **17** (1967), 37. Surface Sci., **35** (1973) 458.
- 43) K. Tsunoyama, Y. Ohashi, T. Suzuki and K. Tsuruoka: Jap. J. Appl. Phys., **13** (1974), 1039.
- 44) C. A. Andersen and J. R. Hinthorne: Anal. Chem., **45** (1973) 1421.
- 45) R. Shimizu, T. Ishitani and Y. Ueshima: Japan. J. appl. Phys., **13** (1974), 249.
- 46) C. A. Andersen: Intern. J. Mass Spectrometry and Ion Phys., **2** (1969), 61.
- 47) Y. Ueda and J. Okano: Mass Spectroscopy (Japan), **20** (1972), 185.
- 48) R. Shimizu: Japan. J. appl. Phys., **13** (1974) 228.
- 49) J. M. Morabito: Anal. Chem., **46** (1974) 189.
- 50) J. A. McHugh and J. F. Stevens: Anal. Chem., **44** (1972) 2187.
- 51) N. Ishizuka: Anal. Chem., **46** (1974), in press.
- 52) T. Kondo, H. Tamura, I. Kanomata and Y. Nakajima: Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (1974) 講演, 講演予稿集, No. 351.

投 稿 案 内

会誌をよくするために皆様の積極的な投稿をお願いします。

研究論文 真空科学・技術・応用に関連ある原著論文。

技術報告 主として真空技術上の諸問題諸現象に関する原著報告で技術的観点より価値あるもの。

寄 書 真空技術上の新しい工夫, 考案, 討論, コメントあるいは速報的内容のもつ原著論文または最近の話題などで, 図, 表, その他を含めて原稿用紙 (400字) 5枚以内を原則とする。ただし速報的原著の場合は10枚程度まで可。

綜 説 研究的要素の強い特定分野に関する総合報告, 文献が整理されていることが望ましい。

解 説 限られた範囲のテーマに関して, 専門外の人にも理解できるように説明したもの。

材料・製品紹介 真空用材料ならびに製品に関する解説記事原稿用紙5枚程度。

スペースラボ アイディア, 気楽な随想, 意見, 海外だより, 帰国談, 研究室紹介など, 長さは原稿用紙5枚程度。