イオンマイクロアナライザによる低合金鋼の 定量分析

Quantitative Analysis of Low Alloy Steel with an Ion Microanalyzer

近 藤 敏 郎*・田村一二三*・石 谷 亨*・中 村 一 光**

TOSHIO KONDO, HIFUMI TAMURA, TOHRU ISHITANI AND KAZUMITU NAKAMURA

(1975年10月20日受理)

A thermodynamic approach to quantitative analysis with an ion microanalyzer (IMA) was applied to standard samples of low alloy steel for the two different measurements. The one of them was at an oxygen partial pressure of 5×10^{-5} Torr in the sample chamber of IMA and the other was at high vacuum of $\sim 10^{-7}$ Torr. The error of the quantitative analysis was discussed. The results by the IMA quantitative analysis were referred to the wet chemical analysis. The error in the IMA analysis for two measurements is almost same, and to a certain extent is observed.

1. 緒 言

イオンマイクロアナライザ (IMA) は固体表面の微小部およびバルクの微量分析を行なう上で有用な分析機器として注目されている。その定量分析法として、標準試料が存在する場合検量線法が有用なことが報告されているが¹⁾ 標準試料が得られない試料の分析には適用できない。最近、IMAにおける定量分析法として、試料面上の一次イオン照射部に局所的熱平衡プラズマが生成されていると仮定して、試料のスパッタ粒子のイオン化率を考慮して定量補正する熱力学的解析による方法が提案されている^{2), 3)} この方法は検量線法のように分析対象の元素について標準試料を必要としないのが特長である。

本報告は熱力学的解析による定量分析法を評価するため行なった実験について記述したものである。低合金鋼の試料に酸素イオンの一次イオンビームを照射した場合の実験結果について検討した。この実験において、IMAの試料室を高真空にして測定を行なう通常の方法と試料室に酸素ガスを導入して感度を高くする方

法をとりあげた。このような異なった測定条件で得られた定量分析結果についても報告する。

2. 定量分析の原理

IMAにおいて試料表面に一次イオンビームが照射されたとき、その部分に局所的熱平衡プラズマが形成されているものと考ええる。この局所的熱平衡プラズマにおいて、Mなる元素について考えるとスパッタにより放出された原子の総数 n_M 個は n^+ , n^- , n_0 , n_{MO} , n_{MO_2} 個の正イオン、負イオン、中性原子、monoxide分子、および dioxide 分子などを含んでいるものと考えられる。すなわち

$$n_M = n^+ + n^- + n_0 + n_{MO} + n_{MO_2} \quad (2 \cdot 1)$$

本報告では、次式に示すように大部分の原子Moは1価の正イオン M^+ と電子 e^- に解離するものと考え、多価イオン、負イオン、monoxide イオンについては、その量が少ないものとしてとりあげないこととする。

* 日立製作所中央研究所 (東京都分寺市 280)
Central Research Lab., Hitachi, Ltd. (280 Koubunji, Tokyo)

** 日立製作所那珂工場 (茨城県勝田市市毛 882)
Naka works, Hitachi, Ltd. (882 Ichige, Katsuta, Ibaraki)

この反応において、dissociation constant K_n^+ は次式で与えられる。

$$K_n^+ = \frac{n^+ n_e}{n_0} \quad (2 \cdot 3)$$

ここに n^+ , n_e , n_0 はそれぞれ単位体積あたりの1価イオン、電子、中性原子の数である。

熱平衡条件において、プラズマ中の各元素の原子とイオンの比率は次の Saha-Eggert の式で表わせる。

$$K_n = \left(\frac{2\pi}{h^2} \frac{n^+ n_e}{n_0} kT \right)^{3/2} \frac{U^+ U_e}{U_0} e^{-E/kT} \quad (2 \cdot 4)$$

ここに h は Planck の定数, k は Boltzman 定数, T は絶対温度, m は質量数, U^+ , U_e , U_0 はそれぞれ正イオン、電子、原子の分配関数, E は解離エネルギーで原子の第一イオン化電圧である。上記の式 (2・3) と式 (2・4) より常用対数を用いた実用的な式で表わすと次のようになる。

$$\log \frac{n^+}{n_0} = 15.38 + \log \frac{2U^+}{U_0} + 1.5 \log T - \frac{5040}{T} (E - \Delta E) - \log n_e \quad (2 \cdot 5)$$

ここに $U_e = 2$ とした。 ΔE は電子温度 T と電子密度 n_e によってきまる potential depression の項で次式で与えられる。

$$\Delta E = 2.95 \times 10^{-8} \times \gamma \times \left(\frac{n_e}{T} \right)^{1/2}, \quad \gamma = 1.20 \pm 0.24 \quad (2 \cdot 6)$$

原子およびイオンの分配関数 U_0 , U^+ は H. W. Drawin によって計算された表⁴⁾あるいは L. D. Galan によって与えられた表⁵⁾から求めることができる。H. W. Drawin の表は広範囲の T に対する U_0 と U^+ の値が与えられているのが特徴である。また ΔE の大きさによる補正値も与えられている。このように正確な数値が与えられているのは利点であるが、実用上所望の数値を得るための手続が面倒である。

一方、L. D. Galan の方法は次式に示すようにプラズマの電子温度 T の関数として分配関数 $B(T)$ を与えている。

$$B(T) = a + b \left(\frac{T}{10^3} \right) + c \left(\frac{T}{10^3} \right)^2 + d \left(\frac{T}{10^3} \right)^3 + e \left(\frac{T}{10^3} \right)^4 + f \left(\frac{T}{10^3} \right)^5 \quad (2 \cdot 7)$$

ここに T の 5 次の多項式として表わした $B(T)$ において、係数 a, b, c, d, e, f は 73 種の元素の原子および 1 価イオンについて与えられている。このよう

に各元素について、 a, b, c, d, e, f の数値を与えるだけで広範囲の T に対応した分配関数が簡単に求められる。この分配関数が適用できる温度範囲は 1500°~7000°K である。分配関数を T の 5 次式で近似することによる誤差は、最大 0.02~1% になり、大低の場合、誤差は 0.01% 以内といわれている。本報告では、定量分析の計算過程で与えられるプラズマ中の電子温度がとりうる範囲にあることのほか、数値計算の容易なことおよび計算機に必要とする記憶容量などの実用面も考慮して Galan による方法で分配関数を求めることにした。

式 (2・5) はプラズマ中の電子温度 T と電子密度 n_e が定まると中性原子の数 n_0 と 1 価イオンの数 n^+ の比 (n^+/n_0) が与えられることを示している。したがって T と n_e を与えると (n^+/n_0) 求めることができる。

IMA における試料面上の局所的熱平衡プラズマ中の 1 価イオンの数 n^+ と検知されるイオン電流 I は、イオン検知器の効率がイオンの質量数 M の平方根の逆数に比例すると仮定して次のように関係づけることができる。

$$n^+ = k \sqrt{M} I \quad (2 \cdot 9)$$

ここに k は、二次イオン加速電圧、二次イオンのとり出し角など装置によって決まる比例定数である。

一方、試料面上でスパッタされる元素 M の原子数 n_M とイオン数 n_M^+ は次式で与えられる。これより元素 M のイオン数は n_M^+ と添字 M をつけることにする。

$$\frac{n_M^+}{n_M} = \frac{n_M^+}{n_M^+ + n_M^0} = \frac{\frac{n_M^+}{n_M^0}}{1 + \frac{n_M^+}{n_M^0}} \quad (2 \cdot 10)$$

したがってスパッタされた原子数 n_M は

$$n_M = n_M^+ \left[\frac{\frac{n_M^+}{n_M^0}}{1 + \frac{n_M^+}{n_M^0}} \right]^{-1} = k/M I_M \left[\frac{\frac{n_M^+}{n_M^0}}{1 + \left(\frac{n_M^+}{n_M^0} \right)} \right]^{-1} \quad (2 \cdot 11)$$

となる。この式を用い元素 M の原子濃度 C_M は次式から求めることができる。

$$C_M = \frac{n_M}{\sum_M (n_M^+ + n_M^0)} \quad (2 \cdot 12)$$

以上の式より、元素濃度を知るため T と n_e を求めなければならない。これらの数値を決定するためには、2 種以上の元素について濃度が既知の試料を式 (2・5) に適用して、 Γ と n_e を未知数とする連立方程式を

解けばよい。以下本報告では、試料中に濃度が既知の元素（内部標準）が少なくとも2種存在する場合の熱力学的解析による定量分析法について検討する。

3. 定量分析値の計算方法

前章で述べた原理の定量分析を数値計算により実施した。この計算を実施するためのプログラムは次の部分からできている。

- (1) プラズマの電子温度と密度の初期値、および計算による分析値の許容誤差など数値の読み込み。
- (2) 元素毎の分配関数のデータおよび原子質量の読み込み。
- (3) 試料のデータ（内部標準元素名と濃度、未知元素名とIMAの測定ピーク値）の読み込み。
- (4) 必要なデータを(2)で読み込んだデータより探索する。
- (5) 分配関数の計算。
- (6) プラズマの電子温度 T と密度 n_e の最適値の決定（すでに与えられている内部標準元素の既知原子濃度 C_M に計算により求めようとする内部標準元素の原子濃度 C_M が一定誤差内で一致するような T と n_e の値を求める）
- (7) 求めた T と n_e 値より未知元素の濃度を計算する。
- (8) 定量分析結果の印字

定量分析値を算出する過程のフローチャートをFig. 1に示す。

4. 実験方法と結果

4.1 装置および実験方法

前章で述べた定量分析法を低合金鋼に適用した場合について検討するための実験を行なった。実験には日立IMA-2型イオンマイクロアナライザ⁶⁾を用いた。ここに用いたIMAはFig. 2にその全体構成図を示すように、一次イオン照射系、二重収束形質量分析計、および走査形イオン顕微鏡から構成されている。一次イオン照射系は一次イオンを発生させるためのイオン銃、目的に応じて試料表面に照射されたイオンビームの径および強度を調整するための2段の静電レンズ系とイオンビームを試料面上で走査させるための偏向電極から構成されている。イオン銃はカソード、中間電極、アノード、制御電極および引出し電極から構成されている。イオン銃において、従来酸化物カソードが用いられていたが、今回は一次イオンとして酸素イオンを

Fig. 1. Flow chart of the quantitative analysis program.

用いるため上記のカソードを活性ガスイオンにも利用できるホローカソードに改良した。⁷⁾

質量分析計には、二次イオン引出し電極とイオンの軌道を補正するための静電レンズを備えた二重収束型質量分析計が用いられている。ここでのβスリットは単に特定エネルギーの二次イオンのみを通過させる役割と共にスリットの周辺に流入するイオン電流を測定することにより二次イオンの変動を検知することができる。二次イオンはベリリウム銅合金のダイノード16段で構成された二次電子増倍管とエレクトロメーターで検知するようになっている。

IMAの試料室はイオン銃にガスを流入して動作させた時においても $\sim 10^{-7}$ Torrの高真空に保つことができる。試料室をこのような高真空にした場合と、感度を

Fig. 2. Schematic diagram of the ion microanalyzer used in the experiment.

向上させるため試料室に酸素ガスを導入した場合について検討した。試料室への酸素ガスの導入はニードルバルブを用いて行ない、測定時の試料室のガス圧は二次イオン生成量が最大となる 5×10^{-8} Torr とした。

化学分析によりその組成と濃度が明らかな低合金鋼 (Analyzed Sample Ltd 製造) を試料として用い、7 KeV のエネルギーで一次イオンを照射した。一次イオンを試料に照射した初期において、表面状態により二次イオンの生成量が変動する。この影響をさけるため、 β スリットに流入する二次イオン電流をモニターして、この変動が十分小さくなった時点で測定を行なうようにした。また試料に偏折があれば測定誤差が生じるため、試料面数ヶ所で同様の測定を行ない、得られた結果に大きな差異が見られないことを確認した。

4.2 測定結果

IMA で測定された低合金鋼の質量スペクトルから含まれている各元素のイオン強度を求めるに際し、互に他の元素の同位体のピークと重畳しない質量数のピークを選んだ。ピーク高を読みとるためとりあげた各元素の同位体は次の通りである。

^{56}Fe , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{52}Cr , ^{98}Mo , ^{51}V , ^{63}Cu

IMA で測定した上記の同位体のピークの高さから、それぞれの元素においてすべての同位体を含めたイオン強度を求めた。すなわち同位体補正を行なった。こ

の算出に際し、各元素の同位体天然存在率は、Nuclear Data Tables (1959) において Nier により最適値とされている値⁸⁾を引用した。

以上の手順で質量スペクトルから求めた各元素のイオン強度とすでに与えられている化学分析値より検量線を作成した。IMA の試料室を高真空 ($\sim 10^{-7}$ Torr) にした場合の測定結果から求めた検量線を Fig. 3 に、試料室に酸素ガスを導入した場合 (5×10^{-8} Torr) の測定結果から求めた検量線を Fig. 4 に示す。図中に示した数字は、試料番号を示し、例えば 3, 5, 8 はそれぞれ SS3/1, SS5/1, SS8/1 試料の値を示している。

4.3 定量分析結果

試料としてとりあげた低合金鋼中の元素は化学分析により濃度が既知である。したがってこれらの元素より適宜 2 種類の元素を内部標準とし、他の元素を濃度が未知の元素としてその濃度を求めることができる。このようにして求めた各元素の濃度をすでに化学分析により知られている濃度と比較することにより本稿でとりあげた定量分析法の評価を行なった。ここでは内部標準として、鉄を中心に鉄とシリコン、鉄とマンガン、鉄とニッケル、鉄とクロム、鉄とモリブデン、鉄とバナジンおよび鉄と銅などの組合せをとりあげた。このように内部標準の異なった場合の IMA による定量

Fig.3. Calibration curves for Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, and Cu in low alloy steel samples. Sample number expresses in figures.

Fig.4. Calibration curves for Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V, and Cu in low alloy steel samples. Sample number expresses in figures.

分析値と化学分析値を比較した。これらの代表例を Fig.5～Fig.10に示す。Fig.5～Fig.7は、IMA の試料室を高真空中にして測定した結果より求めたIMAに

よる分析値と化学分析値の関係を示したものである。Fig.8～Fig.10はIMAの試料室に酸素ガスに導入して測定した結果より求めたIMA分析値と化学分析値の

Fig. 5. Comparison of the analyses with the ion micro-analyzer (IMA) and with chemical analyses for a number of elements in low alloy steel samples. Internal standards are Fe and Si.

Fig. 7. Comparison of the analyses with the ion micro-analyzer (IMA) and with chemical analyses for a number of elements in low alloy steel samples. Internal standards are Fe and Cu.

Fig. 6. Comparison of the analyses with the ion micro-analyzer (IMA) and with chemical analyses for a number of elements in low alloy steel samples. Internal standards are Fe and V.

関係を示したものである。ここに示された分析例において、鉄とシリコン元素を内部標準とした場合はいづれもクロム、バナジウム、銅のIMA分析値が化学分析値に対し大きい偏りを示している。このような特定の分析例をのぞくと、大部分の分析例においてIMA分析値は化学分析値と比較的良好一致している。

5. 考 察

さきに示した分析例において、その分析誤差は内部標準の選び方によって異なっている。また分析対象の

元素によっても分析誤差が異なるが、その大きさは元素固有の系統的な偏りが認められるのみである。すなわちIMA分析値は化学分析値に比例しており、分析誤差は濃度に関係していない。ここで内部標準が異なった場合も含め全元素についての平均分析誤差を含めることにした。試料としてとりあげた低合金鋼に含まれている全元素を内部標準とした場合の平均分析誤差を計算した。その計算方法について述べる。

定量分析の計算過程で必要とする局所的熱平衡プラズマの電子温度と電子密度は試料として用いた低合金鋼に含まれている8種類の元素すべてを内部標準として決定し、各元素の濃度を算出する。これら各元素の濃度はすでに与えられている化学分析値と比較することにより分析誤差を求める。このようにして求めたそれぞれ元素毎の分析誤差の平均値をとりあげた試料についての平均分析誤差とした。

実験に用いた5種類の試料(Analyzed Sample Ltd. 低合金鋼SS1/1~SS5/1)についての平均分析誤差をTable 1とTable 2に示す。計算過程で求めたプラズマの電子温度と電子密度を併わせて示す。IMAの試料室を高真空にして測定した場合と酸素ガスを導入して酸素ガスの圧力を高くした場合の結果を表に示したが、いづれにおいても平均24~27%の大差のない誤差で分析できることがわかる。またIMAの試料室の酸素ガスの圧力が高くなるとプラズマの電子温度が平均190°K上昇していることが認められる。

Fig.8 Comparison of the analyses with the ion microanalyzer (IMA) and with chemical analyses for a number of elements in low alloy steel samples. Internal standards are Fe and Si.

Fig.9. Comparison of the analyses with the ion microanalyzer (IMA) and with chemical analyses for a number of elements in low alloy steel samples. Internal standards are Fe and V.

Fig.10 Comparison of the analyses with the ion microanalyzer (IMA) and with chemical analyses for a number of elements in low alloy steel samples. Internal stands are Fe and Cu.

Table 1. Mean errors of quantitative analysis with IMA for low alloy steel samples. Estimated values of electron temperature and electron density for these samples are also given in this table.

Sample number	1/1	2/1	3/1	4/1	5/1	6/1	7/1	8/1	Mean values
Electron temperature (K)	5630	5300	5970	5310	5220	5330	5400	5190	5420
Electron density (electrons/cm ³)	5.7×10^{15}	1.4×10^{15}	3.8×10^{16}	2.0×10^{15}	1.4×10^{15}	1.4×10^{15}	1.5×10^{15}	1.3×10^{15}	6.6×10^{15}
Mean error (%)	28	25	17	24	24	26	27	24	24
Primary Ion : O_2 , Primary Ion Energy: 7 keV, Pressure in Sample Chamber: $\sim 10^{-7}$ Torr, Sample: Bureau of Analyzed Sample Ltd. SS 1/1~5/1,									

Table 2. Mean errors of quantitative analysis with IMA for low alloy steel samples. Estimated values of electron temperature and electron density of these samples are also given in this table.

Sample number	1/1	2/1	3/1	4/1	5/1	6/1	7/1	8/1	Mean values
Electron temperature (K)	5830	5540	5810	5600	5500	5580	5610	5580	5630
Electron density (electrons/cm ³)	2.9×10^{15}	1.3×10^{15}	2.7×10^{15}	1.3×10^{15}	1.0×10^{15}	1.5×10^{15}	1.6×10^{15}	1.4×10^{15}	1.7×10^{15}
Mean error (%)	22	23	25	27	31	27	20	42	27
Primary Ion: O ₂ , Primary Ion Energy: 7 keV, Pressure in Sample Chamber: 5×10^{-5} Torr (O ₂), Sample: Bureau of Analyzed Sample Ltd. SS1/1 ~ 5/1.									

6. 結 言

熱力学的解析によるIMAの定量分析法を低合金鋼に適用した場合、実験により次のことが明らかになった。

- (1) IMAの試料室を高真空にした場合 ($\sim 10^{-7}$ Torr) と酸素ガスの圧力を高くした場合 (5×10^{-5} Torr) のいづれにおいても同程度の誤差で定量分析ができる。
- (2) 内部標準の選び方により分析誤差に相違が生じた。また元素により分析誤差が異なるが、それは元素固有の系統的誤差で元素濃度に依存しない。

ここでとりあげた定量分析法において、その分析誤差を常に検量線法と同程度に小さくすることはできなかった。しかし試料室に酸素ガスを導入するなど元素による感度差が大きく変化するような測定条件の変更を行なってもIMAの感度を再補正することなく定量分析ができる。標準試料が得られない場合でも内部標準元素が少なくとも2種類存在すれば定量分析が可能なのことも、この分析法の特長となっている。

文 献

- 1) 土井, 津山, 鹿又: 日本質量分析学会第20回年会講演要旨集, (1972) P. 11.
- 2) C. A. Andersen and J. R. Himthorne: *Anal. Chem.*, **45**, 1421 (1973).
- 3) R. Shimizu and T. Ishitani and Y. Ueshima: *J. J. Appl. Phys.*, **13**, 249 (1974).
- 4) H. W. Drawin, "Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium", Gauthiers-Villars (1965).
- 5) L. D. Galan et al: *Spectrochimica Acta*, **23B**, 521 (1968).
- 6) H. Tamura, T. Kondo, and T. Hirano: "Proc. 6th Int. Conf. X-ray Optics and Microanalysis", University of Tokyo Press, (1972), P. 423.
- 7) 広瀬他3: 質量分析投稿中。
- 8) 日本化学会編: 実験化学講座, 丸善, 東京 (1966).