イオンマイクロアナライザーによる定量 分析における基礎的問題

Some Fundamental Factors in Quantitative Analysis by Ion Microanalyzer

染 野 檀*・齊 藤 宏*・小 林 睦 弘*

MAYUMI SOMENO, HIROSHI SAITO AND MUTSUHIRO KOBAYASHI

(1976年6月2日受理)

In analysis of hydrogen in metals and alloys by SIMS, control of the hydrogen blank mainly due to residual gases is a persistent problem. Contrarily, this problem becomes less important in case of deuterium analysis.

The prescribed amounts of deuterium were introduced into a pure titanium and a beta-titanium alloy (Ti- 6.6wt%Fe) by the gas reaction method. Intensities of the various secondary ions sputtered from each sample were measured by the Hitachi Ion Microanalyzer with primary ions of Ar^+ . Energy distributions of the various secondary ion species were measured with the energy window of about 15eV width.

The effects of oxygen gas pressure in the target chamber and the bulk deuterium concentrations on the shape of energy distribution curves are discussed.

For all samples, intensity of D^- ions is higher than that of D^+ ions, especially at higher energy ranges.

With increasing the deuterium concentration:

a) intensities of D^+ and D^- ions from Ti-D system increased, but their shape of distribution curves remained unchanged.

b) not only the intensities but also their shape of distribution curves of D^- ions from Ti- 6.6%Fe-D system varied, but no change was observed in the shape of the curve of D^+ ions. The change in the intensities was more remarkable at the higher energy range.

By setting the position of energy window at higher energy range, the linearity increased on the relation between the intensity of D^- ions and the bulk deuterium concentration for Ti- 6.6%Fe-D system.

Intensity and shape of the energy distribution curve of Ti^+ , TiO^+ and O^+ ions, respectively, ejected from a titanium dioxide (rutile) are compared with those measured on a pure titanium with introduction of oxygen gas into the target chamber; origin of the ion species observed is briefly discussed.

1. 緒 言

質量分析器の一種としてのイオンマイクロアナライザー (IMA) は、イオン衝撃により固体表面から放出される二次イオンをイオン源として分析することに特徴がある。これら二次イオンのエネルギーはそれぞれ分布をもち、分析に際してはあるエネルギー領域の二次イ

オンを利用する。エネルギー分布の測定は最適分析条件の設定に当って重要であるとともに、二次イオン放出現象の機構を解明するためにも重要な要素と考えられている。二次イオンの分布については、その角度分布とエネルギー分布の関連性、¹⁾ エネルギー分布については、ガスイオンの分離、^{2) 3)} 分子イオンの除去、⁴⁾ LTEモデルの妥当性、^{5) 6)} 検量線の直線性、^{7) 8)} 二次イオン生

* 東京工業大学工学部 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan.

成機構⁹⁾などの観点から検討されている。一般にIMAによる分析に際しては、マトリックスイオンの強度が最大になるような条件を設定することが多い。しかし、これが分析上の最適条件か否かについての詳細な検討はなされていないように思われる。

現在、IMAによる金属元素および非金属元素(H, C, N, O, Sなど)の定量分析法が確立されつつあるが、金属および合金中の水素分析についての報告例は少ない。^{10) 11) 12)} 一般に水素分析が他の諸元素にくらべて困難な理由は、試料室内の残留ガス(主として H_2O)の試料表面への吸着に起因するバックグラウンドが大きいことにある。SIMSによるチタン中の水素の定量分析に関する報告例¹²⁾があるが、この場合一次イオンとしては酸素イオンが用いられている。著者らは、IMA(日立)によりチタンおよびチタン合金、タンタル中の水素および重水素の分析を試みたが、¹³⁾一次イオンとしてアルゴンイオンを用いた場合の水素分析については、いまだ問題を残している。重水素の分析についてはバックグラウンドの問題が緩和されるが、この場合も金属および合金中の重水素の存在状態、つまり重水素が重水素化合物として存在するか、または固溶体として存在するかによって、その二次イオン強度とバルク中の濃度との関係が異なるなど多くの問題を残している。本報告では、チタンおよびチタン合金中の重水素の定量分析に関する種々の測定条件のうち、主として二次イオンのエネルギーに着目しその分布を測定するとともに雰囲気酸素圧の効果をも合せ検討した。

2. 実験

2.1. 試料

種々の濃度の重水素を含有するチタン、Ti-6.6wt% Fe合金およびチタン重水素化合物($TiD_{1.6}$)を用いた。試料への重水素の添加はガス反応により約800℃で行ない、均一化の後急冷した。以下、重水素の濃度は原子パーセントで示す。

2.2. 実験方法

装置は日立IMA-2型を用いた。一次イオンはアルゴンイオンで、加速電圧は10 kV、ビーム径は500 μm ϕ 一定とし、電流密度は特に指定しない場合は0.25 mA/cm²である。日立IMAにより二次イオンエネルギーの分布を測定する場合は、一般にセクター電場を一定とし二次イオンの加速電圧を変化させる方法が用いられているが、³⁾本実験では二次イオンの加速電圧を一定(2.95

kV)し、セクター電場を変えて測定した。この方法によればエネルギー巾は前者による方法と同じ約15 eVであるが、エネルギーの測定範囲が広く約300 eVである。同一エネルギー範囲についての両測定法による測定値の一致は良好であった。

3. 実験結果および考察

3.1. 酸素導入しない場合の二次イオンエネルギー分布

3.1.1. 重水素化合物($TiD_{1.6}$)

Fig. 1に $TiD_{1.6}$ より生成した二次イオンの中から代

Fig. 1 Energy distributions of the various ion species sputtered from a $TiD_{1.6}$ by Ar^+ ion with acc. voltage of 10 kV, current density of the primary beam, 0.75 mA/cm²; residual gas pressure in a target chamber, 3.8×10^{-8} Torr.

表的なイオン種について、その各々のエネルギー分布を示す。TiD⁺, TiO⁺, および OD⁻ などの分子イオンはそれぞれ低エネルギー領域に分布し、高エネルギー領域で急減しており、Ti⁺⁺ イオンの分布の形は Ti⁺ の場合と異なっている。D⁺ と D⁻ イオンを比較すると D⁻ イオン強度の方が高く、そのエネルギー分布は高エネルギー側の割合が増加している。正イオンの感度より負イオンの感度の方が良い例としては炭素や硫黄が報告されており、定量分析に应用されている¹⁴⁾ が、エネルギーの選択範囲は明らかでない。

3.1.2. Ti-D系

Fig. 2 に Ti-D 系試料について D⁺ および D⁻ イオンのエネルギー分布を示す。D⁺ および D⁻ イオンの分布の形はおのの Fig. 1 に示した TiD_{1.6} の場合と類似しており、重水素の濃度には依存しない。

Fig. 2 Energy distributions of D⁺ and D⁻ ions from titanium containing different amounts of deuterium. Operating conditions are the same to those described in caption of Fig. 1.

* 本実験における二次イオンのエネルギーは、初期エネルギーと二次イオン加速電圧により加速されたためのエネルギーが加算されたものである。

Fig. 3 に、Ti-D 系試料について D⁺ および D⁻ イオン強度と重水素濃度の関係を示す。図中の記号 A, B および C は、Fig. 2 に示したエネルギーの選択範囲に対応している。D⁺ イオンを用いると、エネルギー分布のどの範囲についても D⁻ イオンの場合より直線性が良い。

Fig. 3 Relation between D⁺ and/or D⁻ ion intensity and deuterium concentration in Ti-D alloys with the energy selection at A, B and C as indicated in Fig. 2. Operating conditions are the same to those described in caption of Fig. 1.

3.1.3. Ti- 6.6% Fe-D系

Fig. 4 に、Ti- 6.6% Fe-D 系試料について、D⁺ および D⁻ イオンのエネルギー分布を示す。正イオンと負イオンの分布の相異は、Ti-D 系と同様の傾向を示しているが、D⁻ イオンの分布の形は重水素濃度の依存性が強く、濃度が高いほど高エネルギー側のイオン強度が増大している。二次イオンのエネルギー分布が合金中のその元素の濃度によって変化することは、Ti-Si 系合金について認められている⁸⁾ が、その機構は不明である。

Fig. 5 に、Fig. 4 で示した A, B および C の各エネルギー範囲における D⁺ および D⁻ のイオン強度と重水素濃度の関係を示す。D⁺ イオンの場合、いずれのエネルギー範囲を選んでも、重水素濃度の増加にともないイ

Fig.4 Energy distributions of D^+ and D^- ions sputtered from Ti- 6.6wt%Fe alloys containing different amounts of deuterium by Ar^+ ion with acc. voltage of 10kV. current density of the primary beam, 0.25mA/cm²; residual gas pressure, 5.5×10^{-8} Torr.

オン強度が飽和する傾向を示している。一方、 D^- イオンの場合には高エネルギー側の分布範囲（C）を選択することにより、イオン強度は減少するが直線性は良くなる。

Fig.2およびFig.4に示したように、二次イオンのエネルギー分布はTi-D系では重水素濃度の依存性がなく、Ti- 6.6%Fe-D系ではその依存性が認められ、 D^- イオンの場合は顕著である。次にこれら試料の結晶構造を比較してみよう。

チタンには同素変態があり、885℃以上では β 相（体心立方晶）、以下では α 相（稠密六方晶）である。 β 安定化元素として分類される置換型元素M（Cr, Mn, Fe, Coなど）の所定量以上の添加により、Ti-M 二元合金の β 相は急冷により室温まで残留させることができる。このためのMの最低添加濃度は各元素によって異なり、鉄の場合は比較的低濃度（3.08～4.07）で

Fig.5 Relation between D^+ and/or D^- ion intensity and deuterium concentration in Ti- 6.6wt%Fe-D alloys with the energy selection at A, B and C as indicated in Fig.4. Operating conditions are the same to those described in caption of Fig.4.

ある。¹⁵⁾チタンの α 相の水素固溶度は室温で約0.1at%であり、¹⁶⁾より高濃度の水素添加により水素化合物が析出する。従ってTi-D系の組織は、約0.1at%の重水素を固溶した α 相と重水素化合物の2相共存組織となり、バルク中の重水素濃度が増加してもこれら2相の相対量が変化するだけである。一方、Ti- 6.6%Fe系については β 相中の水素固容量が大であり、非平衡の β 相が室温に過冷されている。この場合には、バルク中の重水素濃度の変化にともない試料の表面状態も変化する事が考えられる。

二次イオンのエネルギー分布は、表面結合エネルギーによって異なると言われているが、¹⁷⁾合金における二次イオン生成構についてはいまだ不明点が多い。Ti-D系とTi- 6.6%Fe-D系についての二次イオンエネルギー分布の差異についても、おのおのの系に属する試料表面の違いに関係していると推論するにとどめ、今後の検討事項としたい。

3.1.4. 一次イオン加速電圧との関係

Fig. 2およびFig. 4に示したように、 D^+ イオンのエネルギー分布は D^+ イオンの分布に比べて高エネルギー側の二次イオンの割合が増大している。測定条件として、二次イオンの加速電圧は正イオンの測定時は+3 kV、負イオンの場合は-3 kVとなるので、両者における一次イオンのエネルギーが6 keV異なる。

Fig. 6 Variation of the energy distributions of Ti^+ and D^+ ions from a $TiD_{1.6}$ with the primary ion accelerating voltage. Operating conditions are the same to those described in caption of Fig. 4 except a residual gas pressure of 6.2×10^{-8} Torr.

Fig. 6に、 $TiD_{1.6}$ について一次イオンの加速電圧を変えた場合の D^+ イオンのエネルギー分布の変化を示すが、 Ti^+ イオンについても合せ示してある。高エネル

ギー側の二次イオンの割合は、 Ti^+ および D^+ イオンのいずれも一次イオンエネルギーの増大にともない増加している。この傾向からみると、 D^+ イオンの強度が高エネルギー領域で D^+ イオンの強度より大となるのは、一次イオンのエネルギーの差異がその原因の一つと考えられよう。しかし、正負イオンの放出機構は明らかでなく、他の影響が支配的であることも考えられるので、更に検討を進める必要がある。

3.2. 酸素雰囲気の効果

IMAによる定量分析では、一次イオンにアルゴンを用いて試料室内を酸素雰囲気 ($\sim 10^{-5}$ Torr) にするか、一次イオンに酸素を用いることにより分析精度の向上をはかっている。いずれの場合においても、試料表面では本質的に同じ現象が生じているものと考えられている。

Fig. 7に $TiD_{1.6}$ について D^+ および Ti^+ イオンのエネルギー分布と雰囲気酸素圧の関係を示す。(Ti-D系の場合、Fig. 1およびFig. 2に示したごとく D^+ および D^+ イオンのエネルギー分布は重水素濃度に依存しないので $TiD_{1.6}$ の例を示した。) 酸素圧の増大により、 D^+ イオン強度はエネルギー分布の最大値を示す領域では減少し、高エネルギー側では増大している。したがって、エネルギー窓をAに設定した場合とCに設定した場合では、 D^+ イオン強度の酸素圧依存性は逆の傾向を示すことになる。図中のBの領域にエネルギー窓を設定すれば、 D^+ イオン強度は酸素圧に依存せず一定値となる。この場合、一次イオン電流密度と D^+ イオン強度の間には比例関係が成り立ち、¹⁸⁾ 試料室内雰囲気圧力が変動しても安定した分析が可能であることを示している。

Ti^+ イオンについては、酸素圧の増大によりいずれのエネルギー領域でもイオン強度が増大している。つまり、この場合は酸素圧の増加により D^+ イオンと Ti^+ イオン強度比のエネルギー依存性が大きくなる。Fe-Ni合金について、強度比 ($^{56}Ni^+/^{56}Fe^+$) のエネルギー依存性が著るしく小さくなる¹⁹⁾と報告されているが、Ti-D系の場合は逆の傾向となる。

Ti - 6.6%Fe - 8.8%Dについての結果は、 D^+ および D^+ イオンのエネルギー分布の形は酸素圧に依存せず、高酸素圧 ($\sim 10^{-5}$ Torr) になると強度が急激に減少する。一次イオンに酸素を用いた場合にも、イオン強度が極めて低くなることが認められた。

Fig. 7にチタンからの Ti^+ イオン (以後 Ti^+ (Ti) と書く) のエネルギー分布が示してある。酸素を導入し

Fig.7 Variation of the energy distributions of D^+ and Ti^+ ions from a $TiD_{1.6}$ with oxygen gas pressures. Distribution curve of Ti^+ ions from a titanium are also shown. Operating conditions are the same to those described in caption of Fig.4 except the gas pressure.

ない場合の $Ti^+(Ti)$ および $TiD_{1.6}$ からの Ti^+ イオン(以後 $Ti^+(TiD_{1.6})$ と書く)のエネルギー分布の形を比較すると、 $Ti^+(Ti)$ の方が高エネルギー領域をしめるイオンの割合がや、大きく、イオン強度は全領域にわたって低い。しかし、酸素圧が 2.1×10^{-5} Torr

になると $Ti^+(Ti)$ の強度およびそのエネルギー分布の形は、 $Ti^+(TiD_{1.6})$ の場合とほとんど一致し、表面酸化物層の生成による効果が認められる。

単体金属(M)について、酸素の導入によって M^+ イオン強度が飽和してくるが、このときの強度はその金属の酸化物(MO_2)からの M^+ 強度と同程度であることが知られている。²⁰⁾²¹⁾このことから、酸素雰囲気下の純金属表面はその金属酸化物の表面と同様の組成であると推定されている。酸素導入した場合の $Si^+(Si)$ 、 $SiO^+(Si)$ などの強度が $Si^+(SiO_2)$ 、 $SiO^+(SiO_2)$ などの強度と同程度になることから同様な推論がされている。²²⁾

Fig.8 Variation of the energy distributions of Ti^+ and O^+ ions from a titanium and TiO_2 (rutile) with oxygen gas pressures. Operating conditions are the same to those described in caption of Fig.7.

Fig. 8に、 $Ti^+(Ti)$ 、 $Ti^+(TiO_2)$ および $O^+(Ti)$ 、 $O^+(TiO_2)$ のエネルギー分布を示す。(チタン酸化物(TiO_2)はルチルの単結晶を用いた。)まず Ti^+ イオンについてみると、酸素を導入しない状態では、 $Ti^+(TiO_2)$ は $Ti^+(Ti)$ より強度が大であり、おのおののエネルギー分布の形にも差が認められる。しかし、酸素雰囲気のもとでは強度* およびエネルギー分布の形がともに類似している。図には示していないが、 TiO^+ イオンについては、酸素導入によってエネルギー分布の形は変化せず、 $|TiO^+(Ti)|$ と $TiO^+(TiO_2)$ の強度が同じになる。上述のごとく、二次イオンのエネルギー分布の形と強度の比較により、酸素導入により $Ti^+(Ti)$ 強度が飽和する条件下では、チタンの表面組成はルチルの表面組成に類似していると推論できよう。

次に O^+ イオンについては、低エネルギー側に分布するものと高エネルギー側に分布するものとに分離することができる。一般に気相イオンはバルクイオンよりそのエネルギーが低いことが報告されている。²⁾ Fig. 8には低エネルギー側に分布する O^+ イオンを $O^+(g)$ 、高エネルギー側のものを $O^+(b)$ として示してある。 $O^+(g)$ イオンは酸素を導入しない場合のTiおよび TiO_2 には観測されず、酸素を導入すると現れるのでこれがバルクから生じたものではないことがわかる。一方、 $O^+(b)$ イオンについて、酸素を導入すると $O^+(b)$ イオンはTiにも観測され、 TiO_2 の場合はその強度が増大するので、これは吸着酸素**に関係するものであろう。それらのエネルギー分布の形は TiO_2 バルクからの $O^+(b)$ イオンの場合と同じである。以上の実験結果は、すでに報告されているように、ガス相より生じた O^+ イオンとバルクからの O^+ イオンの分離はできるが、²⁾³⁾ 吸着酸素に関する O^+ イオンとバルク中より生じた O^+ イオンについてはそのエネルギー分布の形が同じなので、これらを分離することは困難であることを示している。

4. 結 論

IMAによる定量分析は多くの要素によってその精度が支配され、最適条件の設定が困難な場合が多い。分析精度の向上を目指して、一次イオン種の選択、電流密度、試料室真空度など数多くの問題が検討されて

きているが、その中でも二次イオンのエネルギー分布に関しては、その報告例が少ない現状である。本報告では、チタンおよびチタン合金中の重水素の分析に関して、極めてせまい範囲ではあるが二次イオンのエネルギー分布を中心として検討した。種々の変化に対応するエネルギー分布の変化については、その機構にはふれず現象論的な記述に終った。二次イオンの強度が最大になるようなエネルギー窓の設定条件は必ずしも有効ではない。また、この設定条件が異なると逆の傾向を示す結果を生じることがあるので注意すべきである。合金中の諸元素の定量分析に際しては、二次イオンエネルギー分布の濃度依存性、酸素圧依存性などについての情報が重要である。また、分析精度の向上に関連してアルゴンイオンを用いる場合、酸素雰囲気のもとでの分析が行なわれることが多いが、この条件が必ずしもすべての元素について有効であるか否かの検討も必要かと思われる。

文 献

- 1) 小森喜平・西村宏・岡野純、学振141委第7回研究会資料, 21 (1976).
- 2) K. Nakamura, H. Tamura and T. Kondo, *Japan. J. Appl. Phys.*, **13**, 917 (1974).
- 3) T. Ishitani, H. Tamura and T. Shinmiyo, *Surface Sci.*, **55**, 179 (1976).
- 4) R. F. K. Herzog, W. P. Poschenrieder and F. G. Statkiewicz, *Radiation Effects*, **18**, 199 (1973).
- 5) C. A. Andersen, NBS Special Publication 427, 79 (1975).
- 6) 山口博・本間美規・岸田得三、学振141委第7回研究会資料, 15 (1976).
- 7) G. Blaise and G. Slodzian, *Rev. Phys. Appl.*, **8**, 105 (1973).
- 8) T. Narusawa, T. Satake and S. Komiya, *J. Vacuum Sci. & Technology*, **13**, 514 (1976).
- 9) Z. Šroubek, *Surface Sci.*, **44**, 47 (1974).
- 10) H. R. Gray, *Corrosion-NACE*, **28**, 47 (1972).
- 11) P. Williams, C. A. Evans, Jr., M. L. Grossbeck and H. K. Birnbaum, Presented at Japan-US Joint Seminar, Oct. 12-17 (1975), Honolulu, Hawaii.
- 12) 白岩俊男・藤野允克・村山順一郎、学振141委第1回 local meeting 資料, (1975).
- 13) M. Someno, H. Saito and M. Kobayashi, *Trans. JIM*, **16**, 305 (1975).
- 14) 山口直治・鈴木堅市・佐藤隆・田村一二三、学振141委第3回 local meeting 資料, 36 (1975).
- 15) P. Duwez, *Trans. ASM*, **45**, 934 (1953).
- 16) R. S. Vitt and K. Ono, *Metallurgical Trans.*, **2**, 608 (1971).
- 17) W. H. Gries and F. G. Rüdenauer, *Intern. J. Mass Spectrm. & Ion Phys.*, (to be published).
- 18) 染野檀・斎藤宏・小林睦弘、第78回日本金属学会講演概要, 104 (1976).

* $Ti^+(TiO_2)$ の強度は酸素導入により増加し、 5×10^{-6} Torr で最大になり、この値は 2×10^{-5} Torr における $Ti^+(Ti)$ の最大値に等しい。

**吸着酸素の一次イオンによるインプランテーションも考えられるかも知れない。

- 19) F. Konishi, K. Kusao, Y. Yoshioka and N. Nakamura,
Presented at Japan-US Joint Seminar, Oct. 12—17
(1975), Honolulu, Hawaii.
- 20) G. Slodzian and J.-F. Hennequin, *C.R. Acad. Sc.
Paris*, **263 B**, 1246 (1966).
- 21) B. Blanchard, N. Hilleret and J. B. Quoirin, *J.
Radioanal. Chem.*, **12**, 85 (1972).
- 22) J. Maul and K. Wittmaack, *Surface Sci.*, **47**, 358
(1975).