

HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

JAN./FEB. 1990
VOL.33 NO.1

U.D.C. 543.51 : 537.534.8

目次

イオンマイクロアナライザー特集

巻頭言

SIMSの現状と将来 ……岡野 純- 1

報 文

SIMSによる元素および同位体分析

西村 宏 植田千秋 岡野 純- 3

SIMSによる有機材料分析 ……

……………関 節子- 8

Zn-4% Al系合金溶融めっき銅板

の黒変化およびCo酸化物による

その制御機構……………

……………広瀬祐輔 甲田 満-12

解 説

EBIC現象を利用した絶縁物分析

……………池辺義紀

岩本 寛 問田 博 田村一二三-19

SIMSにおける制限視野法の開発

……………田村一二三

池辺義紀 住谷弘幸 問田 博

岩本 寛 広瀬 博 志知広康-23

トピックス

IMA-3000形日立イオンマイクロア

ナライザー ……11

M-1000形日立LC/MS分析計 ……18

第50回応用物理学会開催さる ……18

日本分析化学会 第38年会開催さる …… 2

第7回SIMS国際学会開催さる ……22

第34回日本電子顕微鏡学会シンポ

ジウム開催さる ……27

第12回科学機器展開催さる ……28

第3回北京分析測試學術報告会

および展覧会開催さる ……28

第28回分析機器展のお知らせ ……22

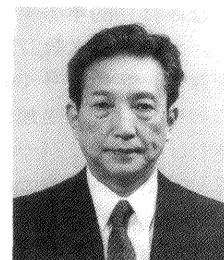
イオンマイクロアナライザー特集

巻 頭 言

SIMSの現状と将来

Present Status and Future in SIMS

岡野 純*

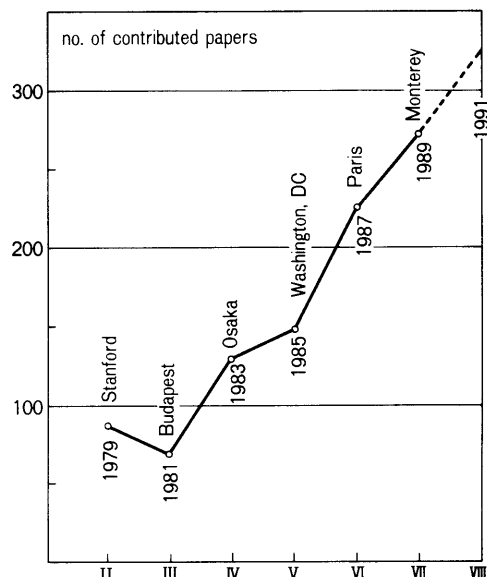


今日ではSIMS装置は、コマーシャルな分析装置としてよく知られているが、製品化される以前にかなりの先駆的な研究があった。1950年代には、質量分析計はガス試料の分析に広く使われるようになり、かなりの完成度に達していた。ところが、固体試料の分析にはスパークソースを用いた質量分析計（器）が使われていたものの、イオン電流が不安定で写真乾板による検出が主流であった。そこで、もう少し使い易い装置で、バルク分析だけでなく固体試料の特定の微小部を狙った分析ができないかということに関係者は考えた。筆者もその一人である。1950年代の終わり頃から1960年代にかけて、Honig, Bradley, Beskeらにより固体をイオン衝撃した際に発生する二次イオンについて多くの基礎的研究がなされた。このような背景の下に、HerzogとLieblは1963年IMMA (ion microprobe mass analyser) を製作し、この装置がコマーシャルな装置の最初のものとなった。これと前後してCastaingとSlodzianは、質量分析機能をもつイオン顕微鏡を開発した（1962年）。

わが国では日立中央研究所の田村、近藤、土井、大村、田谷らにより、1969年に京都で開催された質量分析国際会議において、SIMSに関する発表がはじめて行われた。また、同年阪大の西村と岡野も手製のSIMS装置について、日本応用物理学会の欧文誌に発表した。この頃から欧米先進国と日本において、この種の装置を金属、半導体、絶縁物の分析に使用する機運がにわかに高まり、装置の高性能化、二次イオン生成に関する基礎研究、種々の分野への応用研究が活発化した。ときあたかも、産業の重心が素材型産業から半導体を中心とするハイテク産業に移行する時期にあたっていて、SIMS装置が半導体の材料評価に不可欠のものであるということが明らかになったことも、この方面の研究を一層活発にした。

1977年Benninghovenは、西独ミュンスター大学において第1回のSIMS国際会議を開催し、以後2年毎にこの国際会議は開かれている。第2回はスタンフォード大、第3回はブタペスト、第4回は大阪、第5回はワシントンDC、第6回はパリ、そし

* 大阪大学 教養部 教授・理博



て第7回はアメリカ西海岸モンテレーである。図は第2回以降これらの会議で発表された論文数を示したもので、最近では2年毎に50件くらいの割合で増加していることが分かる。ちなみに1989年の第7回会議の内容をテーマ毎にみると、全体の論文数273件のうち、半導体関係（深さ方向分析を含む）が最も多く69件、ついで分析一般が49件である。この中には、高温超伝導物質の分析14件が含まれている。また、光ファイバーや微粒子の分析、水素の分析も含まれている。SIMSのハードに関するものが31件、LIMS, SNMS, GDMS, Accelerator based SIMSなど関連技術に関するものが36件あり、この他ポリマーなど有機物の分析、宇宙科学・地球科学、生物学、金属学などそれぞれ10件ずつくらいある。これから明らかなように、SIMSは現在主としてハイテク材料の評価に使われていると言えよう。

今後SIMSのハード面では、イオンプローブの一層の極小化が進められよう。ミクロンからサブミクロンへ、そして

10 nmへと目標はつぎつぎに向上してゆく。これと平行して明るいイオン光学系をもつ質量分析装置の開発が課題となる。検出系としてチャンネルプレート等を用いた異なるイオン種の同時検出が（二次イオン信号量／試料消費量）比の向上のために必要となろう。もともと質量分析装置は写真乾板を検出器としてスタートしたものであるから、この方向は数十年前の質量分析器への回帰とも言える。

最近ハレー彗星探査宇宙船に搭載されたイオン、中性ガス、固体微粒子の質量分析計に関する報告を読み非常に興味深く思った。宇宙船が彗星に出会う短時間に、多くの分析を行なうための検出はすべて上述の同時検出方式をとっている。そして、固体微粒子の分析にはTOFを用いている。ハレー彗星の核から放出された固体微粒子は、ほぼ宇宙船と核との相対速度69 km/sで搭載されたTOFの銀ターゲットをたたく。微粒子は衝突するとプラズマ化し、その正イオンがTOFで分析され、個々の粒子のマススペクトルが得られた。これは、高速微粒子衝撃による広い意味のSIMSと考えて差支えない。

将来どのように技術が発展し変化してゆくかを予測することは難しいが、アンテナをはりめぐらせてできる限りの情報を収集し、これらを的確に分析し、その上で大胆で創造的な研究を展開することが必要であろう。

註：SIMS：二次イオン質量分析法

IMA：日立SIMS装置の呼称

筆者略歴

昭和23年	3月	大阪大学	理学部物理学科卒
昭和25年	6月	大阪大学	理学部物理学科助手
昭和37年	11月	大阪大学	理学部物理学科講師
昭和38年	5月	大阪大学	理学部物理学科助教授
昭和44年	4月	大阪大学	教養部地学科教授
昭和39年～40年		Max Planck Inst. für Chemie	(Mainz, W. Germany)
昭和36年	12月	理学博士	(大阪大学)

Topics

日本分析化学会 第38年会開催さる

日本分析化学会第38年会が10月3日から5日まで宮城教育大学で開催された。年会は本学会最大規模の行事であり、全国から約1,500人が参加して研究成果の発展と熱心な討論が行われた。会場は13に分かれ、液体クロマト、ガ

スクロマト、原子吸光、質量分析など分析化学全般にわたる600余件の一般講演のほか、約50件の依頼講演、記念講演、各種研究懇談会などがあり、分析化学関係者にとって密度の高い情報交換の場となった。

また、本年は「健康の評価と分析」および「半導体・新素材の評価と分析」を主題としたワークショップ講演が設定されており、機器・試薬メーカーあるいは受託分析会社18社が最新技術を紹介した。聴講後は機器展示場を訪れ、実際の装置を前にしてさらに具体的な質問をしている方が多数見受けられ、

会場は常に活況を呈していた。

日立からは一般講演で6件、ワークショップで1件を発表し、日ごろの研究開発の活発さを印象づけた。展示会にはI-5040形フーリエ赤外、U-4000形紫外可視分光、Lシリーズ液体クロマトなど最新分析機器を展示し注目を集めた。また、学会賞などの授賞式が行われ、日立・那珂工場の佐藤、伊藤および日立那珂精器㈱の梶山が長年にわたって分析技術の発展に地道な努力を積み重ねたことにより有功賞を受けた。

(内野興一 記)

報 文

SIMSによる元素および同位体分析

Element and Isotope Analyses by SIMS

西村 宏* 植田 千秋** 岡野 純***

(平成元年 10 月 13 日受理)

1. はじめに

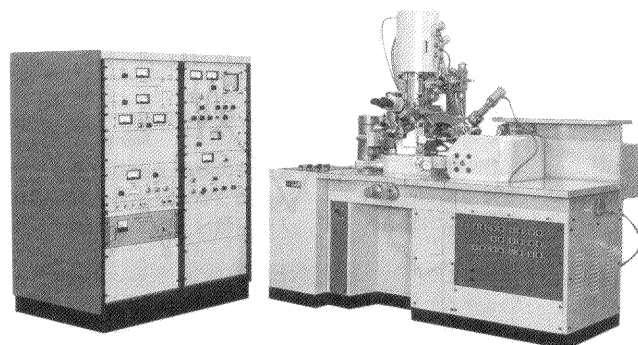
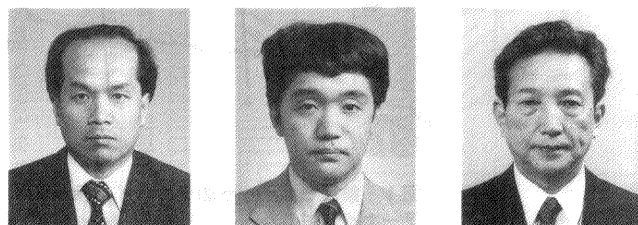
SIMSは全元素の分析が可能で感度が高く、1ミクロン以下の空間分解能で線分析、面分析、さらに三次元分析が可能ことから、今日では半導体、金属、絶縁物の材料評価に不可欠な分析計として認められている。

大阪大学教養部では昭和54年度に日立IMA-2A形を導入し、以来それを用いて宇宙・地球科学の研究を行ってきた。購入後早くも10年を経過し、その間装置の一部の修理や改良を行ってきたが、今日でも性能に大きな変化はなく、ほとんどフル運転で研究に使用している。われわれの研究対象は隕石、鉱物、化石などが多く、これらは一般に複雑な構成要素の集合体である。従来の各種の分析法でバルクの平均的な元素組成や同位体組成は分かっているが、構成要素毎の、あるいは試料の微小領域毎のそれらの情報が不足していたり、全くなかったりすることが多い。ところが、研究をより深く進めるためにはそれが必要で、このような目的にはIMAはまさに適していると言える。

以下に最近数年間に行ってきた研究の中から、IMAが真価を発揮した三つの例について述べる。ただし、ここで取扱う試料は比較的大きなものが多く、研究のステップとして、マクロからミクロへ段階的に進めるのが常識的であるから、第一段階としてマクロからミクロの入口へ入りかけたといった程度の分析を行なったものの例である。この意味では、IMAの真価を十分発揮したとは言えないかも知れない。しかし、現実にはいろいろな細かさ（空間分解能）の分析が必要である。

2. 鉄隕石のテーナイト相中の元素分布

隕石は、地球外物質として貴重な研究試料である。石隕石、鉄隕石、石鉄隕石があるが、鉄隕石は基本的にはニッケルを数パーセント含む鉄ニッケル合金である。 α 鉄と γ 鉄の部分があり、ニッケル濃度は γ 鉄（テーナイト）中で高い。鉄隕石が母天体中で固化冷却する過程で、700℃くらいでテーナイト相の中に α 鉄（カマサイト）があらわれ、温度の降下につれてこの結晶が成長しテーナイトはカマサイトの結晶間の狭い帯状の部分として残る。この際ニッケルはテーナイト中に濃縮される。EPMAによる線分析の結果、テーナイト相中のニッケル濃度は一様でなく、その周辺部の濃度が際立って高いことが知られている。



IMA-2A形 日立イオンマイクロアナライザー

図1は鉄隕石オデッサの、あるテーナイト相のスケッチである。この鉄隕石のバルク組成は、Ni: 7.35%, Co: 0.48%, Cu: 200 ppm, Ga: 75 ppm¹⁾と報告されている。このテーナイト相を横切る各線（図参照）について上記各元素の線分析をIMAで行なった。そのうちbb'の線分析の結果を図2に示した²⁾。一次イオンは17 keVのO₂⁺で、スポットサイズは10~20 μmで分析を行なった。

図2(a)はNiの分布でEPMAの分析からよく知られているように、テーナイト相の境界でNiの濃度が著しく高いことが分かる。(b)はGaの分布で、傾向はNiと同じであるが境界部により著しく濃縮されている。(c)はCuの分布で境界部の濃縮は更に著しい。ところが(d)に示したように、Coは大きな変化を示さずNiとは逆にテーナイト相がカマサイト相に比べ濃度が低い傾向がみられる。以上の結果は“冷却—カマサイトの成長—拡散・偏析”という過程の中で、各元素のふるまいが異なっていることを示している。なお図2の縦軸はすべて⁵⁶Fe⁺の強度との比で示してある。これはFeが90%以上を占める主要元素で、⁵⁶Fe⁺はマスペクトル中で最も強度の高いピークであるからである。GaやCuのようにバルクで10~100 ppm程度の元素でも、IMAを用いると容易

* 鳴門教育大学自然系 助教授・理博

** 大阪大学教養部地学教室 助手・理博

*** 大阪大学教養部地学教室 教授・理博

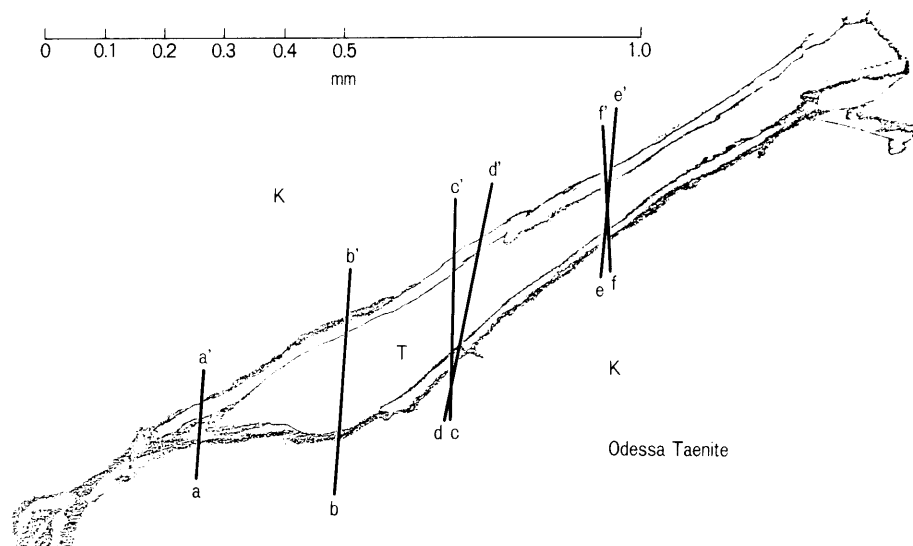


図1 鉄隕石オデッサのテーナイト相(γ相)のスケッチ

テーナイト相の外側はカマサイト相(α相)で囲まれている。aa', bb', ...は線分析を行なったところである。

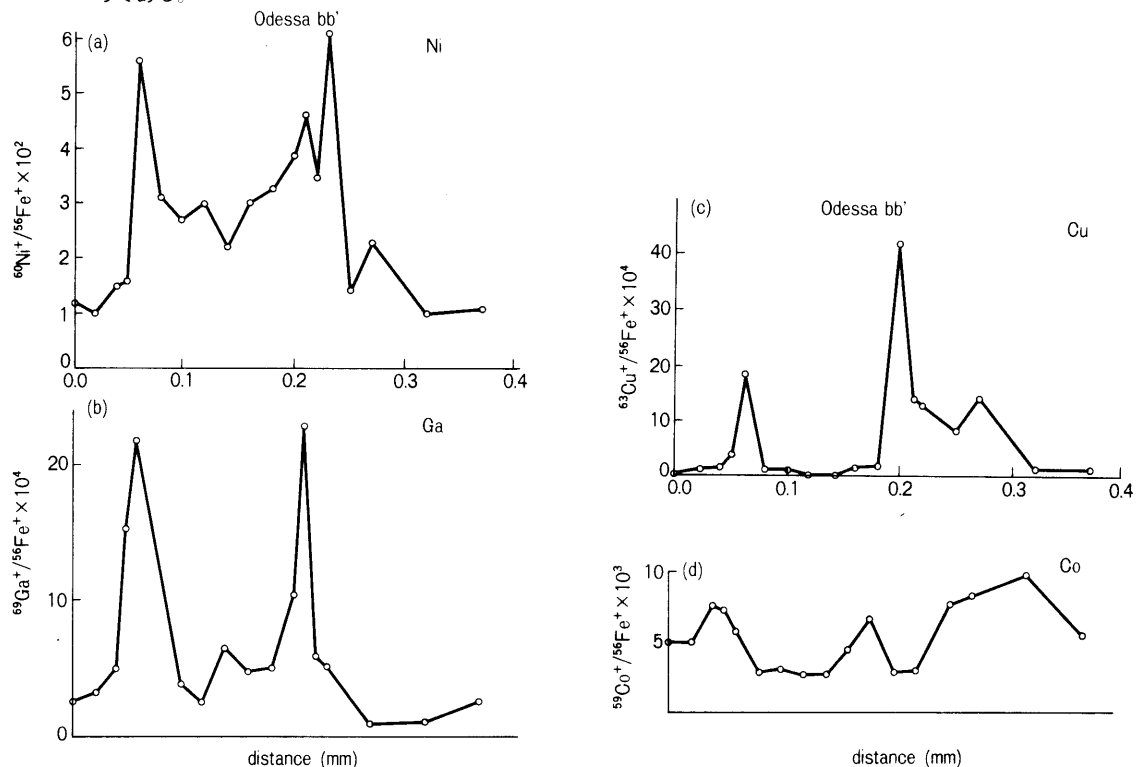


図2 図1のbb'に沿う(a)Ni, (b)Ga, (c)Cu, (d)Coの分布

テーナイト相の境界部近くにNi, Ga, Cuが濃縮されている。

に線分析を行なうことができる。しかし、Geはバルクで285 ppmあることが分かっているにもかかわらず¹⁾、一次イオンが酸素の場合Gaに比べ二桁近く感度が低いために分析は困難であった。

3. 化石骨中のウラン濃度

サンゴやウニ等かなりの多くの動物、植物の骨格は炭酸カルシウム、 CaCO_3 でできている。また、けい藻、放散虫、海綿などの骨格は二酸化けい素、 SiO_2 でできている。一方、脊椎動物など進化した動物の骨格は、リン酸カルシ

ウム (hydroxyapatite), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ からなる。遺跡などから脊椎動物の骨がしばしば発見されているが、その年代が何らかの方法で分かると考古学的に面白い。いまのところ信頼度の高い年代決定法はまだないが、これに関連して動物の死後骨の中に次第にウランが濃縮されていく傾向があることが知られている。そこで、化石骨中のウランをIMAで測定してみた³⁾。化石骨の断面を磨き、アセトンで超音波洗浄し、乾燥した後試料台に取付けた。9 keVの O_2^+ 一次イオン(1-5 μA , スポット径50-200 μm)で化石骨を衝

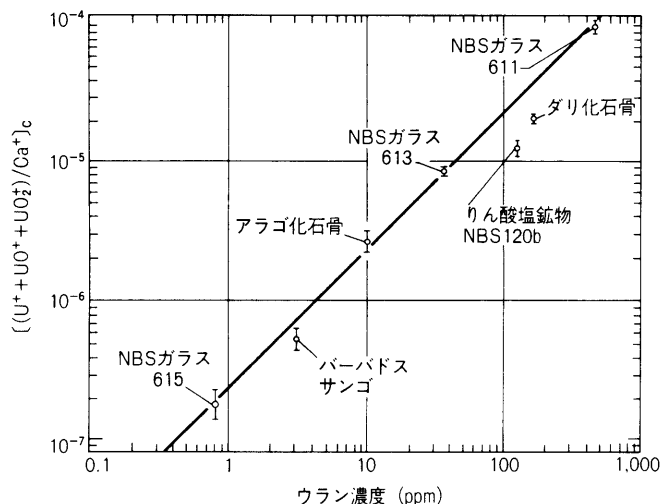


図3 化石骨中のウランの半定量のための検量線
たて軸の Ca^+ は化学量論的に $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ に規格化してある。

撃し、マスペクトルをとった。化石骨の主成分がりん酸カルシウムであるため、 Ca^+ が非常に強く M/e 200以上では主に Th^+ 、 ThO^+ 、 ThO_2^+ と U^+ 、 UO^+ 、 UO_2^+ のピークがみられた。ウランのピークではふつう UO^+ が最も大きく、ついで UO_2^+ 、 U^+ の順であった。 U^+ 、 UO^+ 、 UO_2^+ の初期エネルギー分布を調べたところ、 $\text{U}^+ > \text{UO}^+ > \text{UO}_2^+$ の順に高エネルギー側にシフトしていることが分かった。一般の元素と違って酸化物イオンの強度が大きいので、ウラン濃度と結びつく信号として暫定的に U^+ 、 UO^+ 、 UO_2^+ のピーク高の和をとることにした。

化石骨中のウラン濃度の半定量分析を行なうため、NBSのウラン含有ガラス標準試料611 (461.5 ppm)、613 (37.38 ppm)、615 (0.823 ppm) を用いて検量線を作った。これらのガラス標準試料の主成分は、何れも SiO_2 72 %、 Na_2O 14 %、 CaO 12 %、 Al_2O_3 2 %である。化石骨とはマトリックスが異なるので、ガラスの検量線を化石骨に使うことは問題があるが、化石骨試料で検量線をつくるにはデータが少なすぎるので、かりにこの方法をとることとした。三つのガラス標準試料は、図3に示したようによく直線上にのっている。図3の横軸はウラン濃度 (wt・ppm)、縦軸は $(\text{U}^+ + \text{UO}^+ + \text{UO}_2^+)/\text{Ca}^+$ である。りん酸カルシウムとそれ以外の試料では、マトリックス中のCa濃度が異なるので、分母の Ca^+ はりん酸カルシウムのCa濃度に規格化してある。化石骨 (ダリ、アラゴ)、サンゴ (バーバドス) については、 γ 線スペクトロメトリー等で測定したウラン濃度が報告されているので図にプロットした。また、ウラン濃度の分かっているNBSのりん酸鉱物 (120 b) もプロットしてある。これらの結果から、この検量線は半桁くらいの誤差を見込んで化石骨中のウラン濃度の半定量に使えると考えられる。この検量線を使って、 10^4 年～ 10^7 年の種々の年代 (個々の化石骨の年代はおよその年代しか分かっていない) の化石骨とウラン濃度の関係を調べたところ、年代の古いものほどウラン濃度が高くなる傾向があり、 10^7 年のものでは1,000

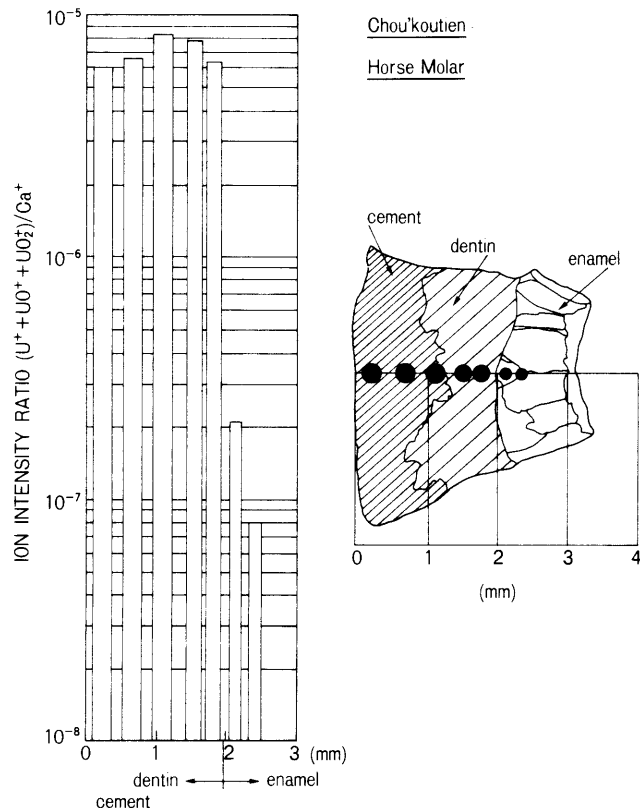


図4 周口店出土の馬の化石歯中のウランの分布
右図は線分析を行なった試料のスケッチと分析線を示す。ウランはセメント部とデンティン部に多く、エナメル部には非常に少ない。

ppmに達するものがあることが分かった。しかし、ウラン濃度から直ちに年代が決定できるほど強い相関はなかった。

化石骨の中で、ウランが一様に分布しているかどうか疑問である。恐らく、試料の部分ごとにウラン濃度は多かれ少なかれ異なっているであろう。このことが顕著に表われているのが化石歯の場合である。人の歯はりん酸カルシウムの結晶からなるエナメル部と、主成分は同じりん酸カルシウムであるが、多孔質で異物の混じったデンティン部からなる。馬の歯はこの他にセメント部がある。ウランはデンティン部とセメント部に多く、エナメル部には極端に少ない。多孔質の部分に水がしみこみ、地下水中のウランが長い時間の間に徐々にカルシウムと置換されたものらしい。図4は、周口店の馬の歯についてウランの線分析を行なった例で、エナメル部ではウラン濃度がデンティン部より二桁も低いことを示している。図5は、同じ分析線に沿ってF、C、Oの変化を示したものである。 C^+ と O^+ の変化は比較的小さいが、 F^+ はエナメル部で二桁以上小さくなっていて、ウランの分布とよく似ている。図6は、Mn、Al、Cr、Si、Mg、Naの分布で、これらの元素は、エナメルとデンティンで殆ど変化しないが、Mn、Al、Cr、Siはセメントと思われる部分で著しく増加している。

4. 鉄隕石の硫化鉄相中の元素分布と硫黄同位体比の分布

前述のように、鉄隕石は鉄ニッケル合金が主体であるが、ところどころに異物がインクルージョンとして入っている。

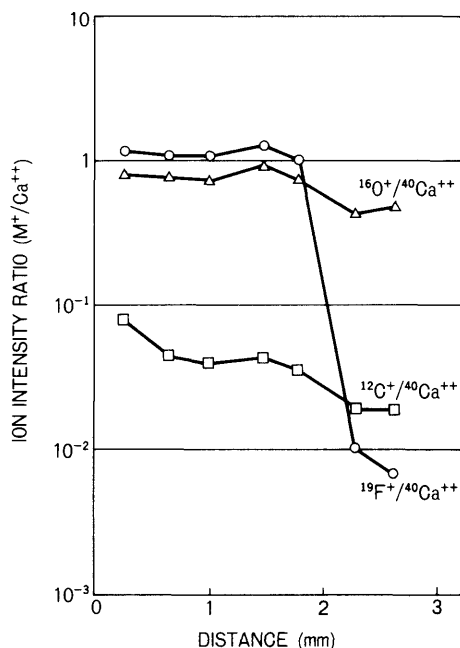


図5 図4の分析線に沿うO, C, Fの分布
イオン強度は Ca^{2+} との比で示してある。

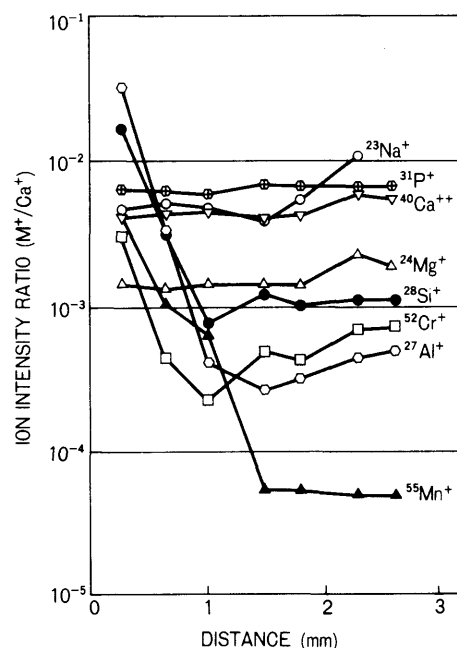


図6 図4の分析線に沿うMn, Al, Cr, Si,
Mg, P, Naの分布
イオン強度は Ca^{+} との比で示してある。

トロイライト (FeS) のインクルージョンもその一つである。鉄隕石を研磨すると肉眼または顕微鏡でそれらを見ることができる。図6は、鉄隕石Canyon Diabloの中に見出されたトロイライト相のスケッチである。図中点々をうった部分がトロイライト相である。図から分かるように、このインクルージョンは大きなもので、その内部および境界部は決して単純でない。境界部は層構造を示しており、内部もクラックや異相の帯が入り組んでいる。図7に示したX, Y方向に線分析を行なった。

一次イオンは10 keVの Cs^{+} でイオン電流 $\sim 1 \mu\text{A}$ 、スポット径100 $\sim$ 200 μm で分析を行なった。負の二次イオンで主なものには S^{-} のほかは C^{-} と O^{-} であった。このほか F^{-} , Cl^{-} , Fe^{-} , Ni^{-} などがみられたが、強度はかなり小さい。図8は、X方向の O^{-} と C^{-} の強度分布を S^{-} との比で示したものである。X=1.0 mm付近で O^{-} が大きくなっているのは、分析線が図6の帯状の部分にかかったところであり、帯状の部分は酸化物またはけい酸塩鉱物に富んでいることを示唆している。 C^{-} は帯状の部分より右側 (X=1.0 $\sim$ 2.0 mm) の部分でやや多いが、左側の部分では非常に少ない。X=0 付近はかなり純粋な FeS であるらしい。図9はY方向の分布である。 O^{-} と C^{-} がY=-1.0 $\sim$ -2.0 mm付近で大きいのはトロイライト相の境界の帯状の部分と分析線が交わるところに相当し、この部分では炭化物、酸化物、またはけい酸塩鉱物に富んでいることを示している。図8と図9からこのトロイライトインクルージョンの組成は変化に富んでいて、決して一様でないことが分かる。インクルージョンの内部や境界付近でCやOの濃度の変動は二桁以上にも及ぶが、主要元素である硫黄の同位体比はどうであろうか。元素の偏析があるように、同位体の分別も行なわれているかも知れない。

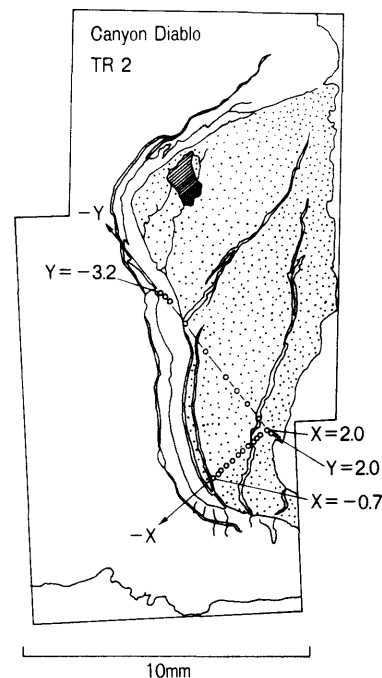


図7 鉄隕石キャニオンディアブロ中の
トロイライト (FeS) インクルー
ジョンのスケッチ
X, Y方向に線分析を行なった。

ところで、地球上では硫黄は大気、海水、海底堆積物、石油、石炭、鉱物などの中に広く存在している。その化学形は酸化物、硫化物、硫酸塩、単体などさまざまである。これらの物質中の硫黄同位体比 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の変動は他の元素に比べ大きい。蒸発、拡散、化学交換反応など種々の物理的、

化学的過程によっても同位体比は変化するが、硫黄の同位体比の変動がとくに大きい原因はバクテリアによる生物過程にあると言われている⁴⁾。一般に硫酸塩は ^{34}S に富み、硫化物は ^{32}S に富んでいる。このような事情のため、硫黄の同位体比に関する標準物質を定める必要がある。そして、その標準物質として決められたのが鉄隕石Canyon Diabloのトロイライト相の硫黄である。

通常硫黄の同位体比の変動は次式で表わられる。

$$\delta(34/32) = \left\{ \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{標準}}} - 1 \right\} \times 1,000 \text{ ‰}$$

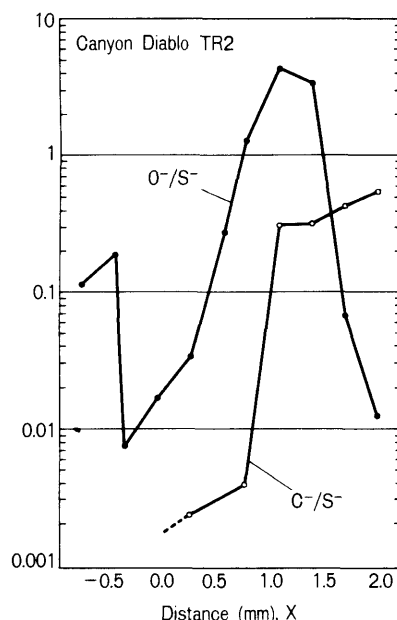


図8 図7のX方向の O^{2-} 、 C^{2-} の分布
イオン強度は S^{2-} との比で示してある。

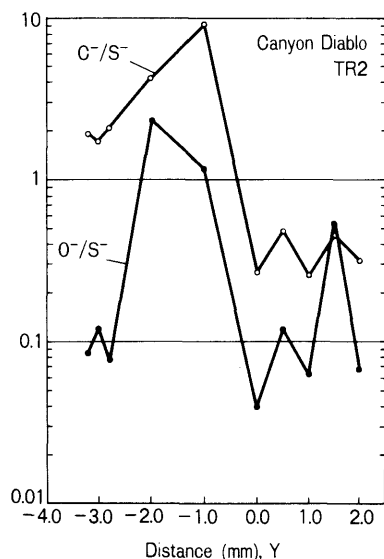


図9 図7のY方向の O^{2-} 、 C^{2-} の分布

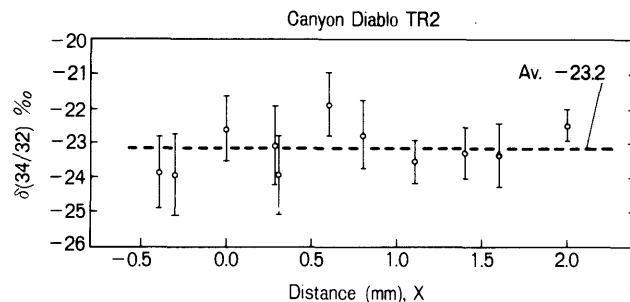


図10 図7のX方向に沿って測定した同位体比 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ の変動を $\delta(34/32)$ ‰で示したもの (*本文参照)。

標準としてCanyon Diabloをとったとき、地上物の δ は極端な場合には硫酸塩で+90 ‰、硫化物で-50 ‰に達する。Canyon Diabloのトロイライト相は、硫黄同位体比に関する標準物質として使われているので、トロイライト相内の同位体比の変動はできるだけ小さいことが望ましい。

図10に図7のX方向に測定した同位体比の予備的な結果を示した。この図では、 δ はIUPACの1984年の同位体比を標準にとって計算してある。装置のマスデスクリミネーションについては未補正である。この結果から、同位体比が分析線内で変化しているかどうかを論じることは難しい。むしろ $\pm 1 \text{ ‰}$ 程度内で変化はないと言うべきであろう。

5. おわりに

以上IMAを用いた元素と同位体分析に関する3例について述べた。ここで述べた例はIMAのごく初歩的な応用例にすぎないが、装置の性能は年とともに向上しつつあり、今後IMAを用いた研究は広い分野にわたり活発に続けられるに違いないと考えられる。

参考文献

- 1) V.F.Buchwald, Handbook of Iron Meteorites, vol. 3, p.937, Univ. of California Press (1975)
- 2) J.Okano and H.Nishimura, Secondary Ion Mass Spectrometry SIMSIII, p.426 A.Benninghoven et al. ed., Springer-Verlag (1982)
- 3) C.Uyeda and J.Okano, Mass Spectroscopy **36**, 31 (1988)
J.Okano and C.Uyeda, Proc. 36th ASMS Conf. on Mass Spectrometry, June 5-10, 1988, San Francisco
J.Okano and C.Uyeda, Secondary Ion Mass Spectrometry SIMSVI, p.941, A.Benninghoven et al. ed., John Wiley & Sons (1987)
- 4) J.Hoefs, Stable Isotope Geochemistry, p.32, Springer-Verlag (1973)

SIMSによる有機材料分析

Analysis of Organic Materials by Static SIMS

関 節子*

(平成元年 10 月 13 日受理)

1. はじめに

最近の機能性材料科学の著しい進歩に伴い、種々の有機物、高分子物質がハイテク材料として様々な分野で幅広く使われるようになってきている。新たな材料開発の一方、より高度な性能や機能を持たせるため、分子を秩序正しく並べて構造を制御する技術もさかんに開発されてきた。また新たな機能性を賦与したり物質の特性を改善するために、表面をコーティングしたり改質する技術も積極的に行われるようになってきた。このため表面層、界面層の状態、不純物の同定などが重要になってくるが、SIMSはこれらの表面分析手法としても有力と考えられる。

高分子薄膜のSIMS分析では、イオンの照射により試料が損傷を受けやすいという大きな難点がある。それを回避するためには、static SIMSの条件を実現する必要がある。すなわち、一次イオンのビーム径を絞らずにそのエネルギー及び電流密度をできるだけ小さくして試料表面をソフトに衝撃することによって、分子イオンあるいは特徴的なフラグメントを検出しようとするものである。これまで高分子表面のSIMS測定では、四重極質量分析計によるものが主流であった^{1)~8)}。また、最近では飛行時間型(time of flight)質量分析計を用いた結果も報告されるようになってきた⁹⁾。一方、高感度、高分解能の特徴を持ち固体の元素分析によく用いられてきたセクター型質量分析計については、イオンマイクロプローブアナライザーとして通常ダイナミックモードで利用されてきた。従って、スタティックモードでの高分子の表面分析という分野における応用例は極めて少なく、満足できる結果はまだ得られていないのが実情である¹⁰⁾。

有機物、高分子材料の薄膜あるいは表面のSIMS分析にはいくつかの困難な点がある。そのうち大きなものは次の二つであろう。一つは上で述べた試料の損傷であり、他の一つは試料が絶縁物であるがために生ずるチャージアップ現象である。これらはいずれもイオンビームの照射により引き起こされる現象である。ここではこれらの点を考慮しながら、二重収束質量分析計を備えたIMAを用いて有機、高分子材料の表面分析へ応用して得られた結果について報告する。

2. 実験

測定に用いた日立IMA-3の試料室内の様子を図1に示す。一次イオンには Cs^+ または I^- を用いその衝撃エネルギーは Cs^+ では3~5 keV、 I^- では7~13 keVで使用した。試料台と二次イオン引出し電極との間隔は約10 mm、引出し電

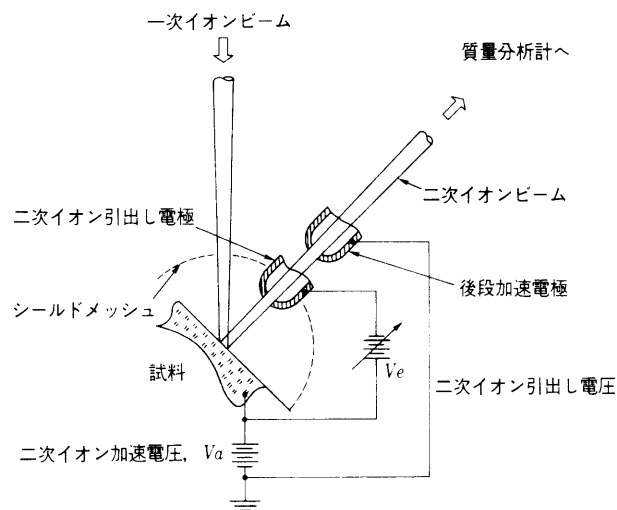


図1 IMA-3形 日立イオンマイクロアナライザー

圧は0~3 kVの間で変えた。ターゲット上でのビーム径は800~2,000 μm 、電流密度は10 nA/ cm^2 前後で測定した。

試料はポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリスチレン (PS) を用い、それぞれアセトンおよびトルエンの1%溶液とし次のようにして薄膜を作った。薄い膜の場合は、試料溶液をエアスプレーで銀の試料板上に軽く1回スプレーして作製した。厚い膜の場合には繰り返しスプレーするか、4,000 rpmで回転させたスピナーにより作製した。

3. 結果と検討

3.1 試料損傷について

一次イオンの照射により引き起こされる試料の損傷はどの様にして起こるのだろうか。これは一次イオンの直接的な衝撃によるだけでなく、試料内における一次イオンの軌跡の周囲に生ずる高エネルギーの二次電子あるいは原子の反跳によって引き起こされると考えられる。局所的な高分子の結合の切断から始まって原子種の再配列、再結合などのプロセスが続き、ついには物理的な構造変化が高分子物質全体に及ぶと推定される。従って、試料の損傷が進むとスペクトルパターンが変化したり全体の強度が減少したりする。図2にその例を示す。(a)はPS、(b)はPMMAの負SIMSスペクトルで、電流密度が1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の場合に得られたものである。いずれも質量数12間隔に C_nH_m^- のシリーズのイオンが強く観測されるスペクトルを与える。これらはグラファイトのスペクトルとの類似性が高い。これは、試料が強いイオンビームの照射により破壊され(多重分解)、これ

* 拓殖大学 工学部 講師、理博

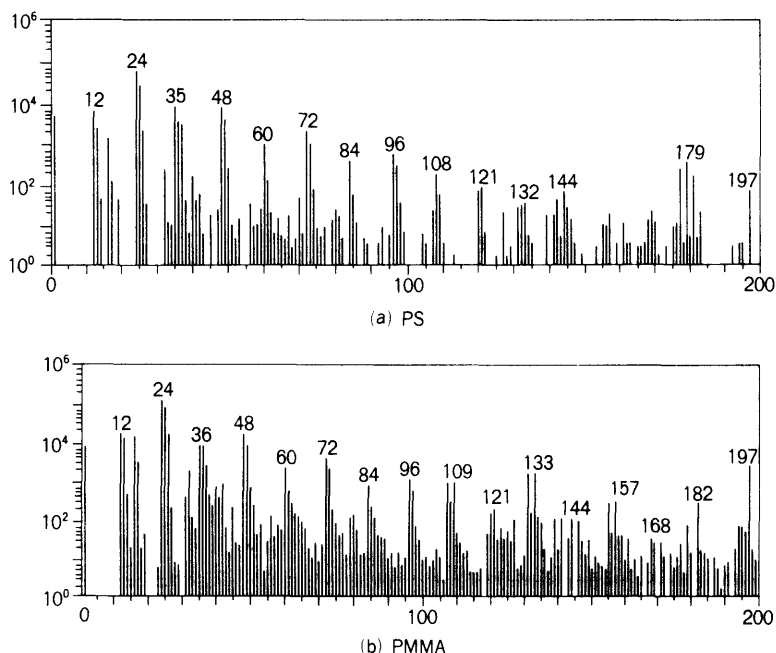


図2 電流密度が高い場合の負SIMSスペクトル

により生じたエネルギーを持ったラジカルあるいは分子、原子の間に組替えが起こり、試料固有の構造が失われ最終的にはグラファイト様の構造に近づくためと考えられる。従って、この様な条件下ではSIMSスペクトルは構造情報を与えない。

一方、電流密度を小さくしていくとスペクトルパターンは変わっていくが、およそ数十ナノアンペア毎平方センチメートルより小さくすると次第に試料固有のパターンに近づく。図3はCs⁺のエネルギーを3 keVと低くし、(a)電流密度が高い場合(1 μ A/cm²)と(b)低い場合(10 nA/cm²)のPMMAの正SIMSスペクトルである。電流密度が高い場合には正スペクトルではNa⁺ (m/z: 23) やK⁺ (39) が強い強度で観測されるほか、基板のAg⁺ (107, 109)、一次イオンのCs⁺ (133) などが観測されるだけで、構造情報を示唆するような有用なフラグメントは観測されない。これに対し、電流密度を低くすると、PMMAの分子構造を反映した特有のフラグメント(27, 41, 59, 69, 121など)が観測されるようになる。また本装置では、二次イオンの引出し条件がマイルドであることも特徴である。ターゲットからかなり離れた距離(10 mm)に位置する引出し電極に印加する電圧は通常1 kV以下で、電界強度で表すと数百ボルト毎センチメートル程度と小さい。これは数ミリメートルという狭い距離に数千ボルトという高電圧を印加する他の同種の装置(10 kV/cm以上)に比べて極めて緩やかであり、このことも試料の損傷を小さくすることの要因になっていると思われる。

また、良好なスペクトルを得るには測定に要する時間も重要である。図4は繰り返しスキャンを20回続けてスペクトルをとり、その中から特定のイオン種の強度の時間変化を示したものである。どのイオンも時間が経つにつれ一次イオンの照射量は累積されて増加するため、二次イオンの

強度は大きく減少することがわかる。本実験ではm/z: 0 ~ 200までスキャンするのに要する時間はおよそ260秒であった。従って、1スキャンの間の総ドーズ量は 1.6×10^{13} ions/cm²であった。しかし、スキャン回数が20回目になると累積された総ドーズ量は 3×10^{14} ions/cm²に及ぶ。Briggsらによると、ドーズ量が $10^{13} \sim 10^{14}$ ions/cm²以上になると試料の破壊が進むと報告している⁵⁾。イオンの照射を受ける時間が長いほど試料の破壊と共に強度の大幅な減少が確認された。スペクトルをとり終るまでの時間はできるだけ短くして、ドーズ量を押さえることが肝要である。

3.2 チャージアップを回避するために

金属板上の極く薄い膜の場合には、入射した一次イオンは下地の金属にまで達してアースに流れていくのでチャージアップの心配はない。実際に試料溶液を銀板上に軽く1回スプレーして作製した薄い膜の場合には、Cs⁺の照射でチャージアップは見られずそのままSIMSの測定が可能であった。しかし、膜厚が増すにつれ測定は不安定になり、再現性がなくなってついにはイオンの検出が不可能になる。これは、一次イオンの入射とそれに伴って引き起こされる二次電子の放出の相乗効果によって、絶縁物試料表面に正電荷がたまることによる。この様なチャージアップを防止するためには、これまでにいくつかの方法が試みられてきた。

従来よく使われていたのは電子線照射法である。一次イオンビームと電子ビームを重畳照射し、電荷の中和を行うものである。さらにこの際、ターゲットのバイアス電圧を調節して二次イオンを引き出すのに適切な試料表面の電位を与えるようにしている⁴⁾。しかし、電子線を照射することは別の問題を引き起こす可能性が高い。一番大きな問題は電子線照射によるイオンの放出、すなわちelectron stimulated desorption (ESD) の現象¹⁾であろう。通常照

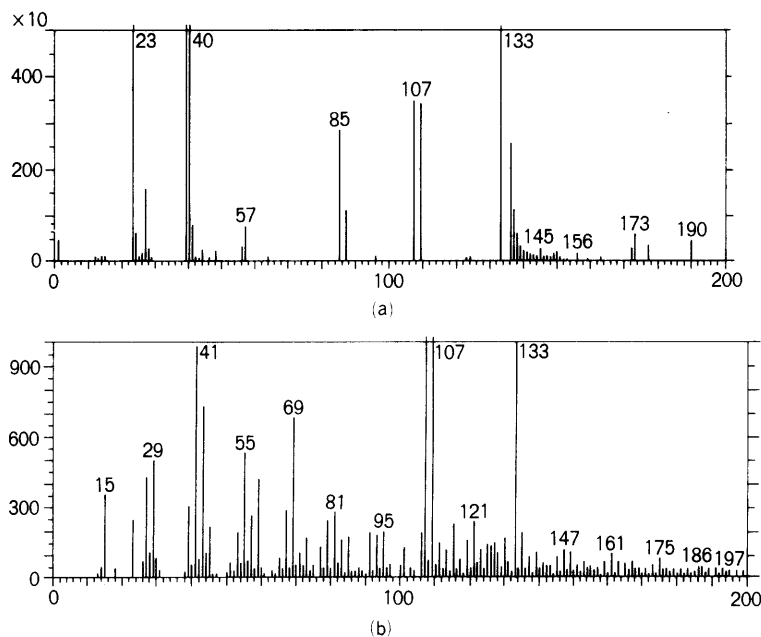


図3 PMMA薄膜の正SIMSスペクトル

射する電子線のエネルギーは数百電子ボルトから1キロ電子ボルトであるが、これが試料表面上に弱い結合力で付着した不純物の原子、分子種など（これは真空が悪いと特に影響は大きい）をスパッタして、イオンとして検出してしまふことがある。また、電子銃をたくことによって周辺の温度が上昇し、そのため試料室内の真空が悪くなり、不純物ガスが増加してこれらが電子線の照射によってイオン化する可能性もある。特に本測定では、一次イオンのエネルギー、電流密度ともに非常に低く抑えたstatic SIMSの条件下で行っているために、信号の二次イオン強度も小さいので電子線照射によって生成されるイオンの効果は無視し難

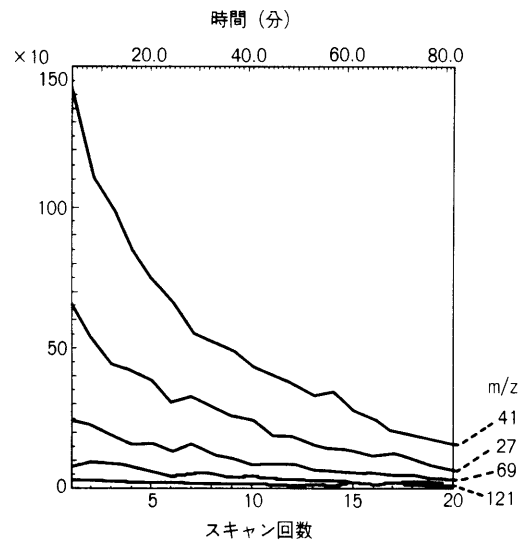


図4 PMMA薄膜のフラグメントイオン強度の時間変化

い。実際、一次イオンをoffにして電子線のみ照射しても、イオン照射のときと異なったパターンのスペクトルが得られることがあった。このように、電子線を重畳照射することは新たな問題を引き起こすため、チャージアップを防ぐために電子線を照射することは避けたい。

そこで、チャージアップを回避するために一次イオンに負イオンを用いることにした。負イオン照射による電荷中和法の原理は、文献(11)に詳しい。この方法のポイントは二つある。一つは図1に示すターゲットを取り囲むメッシュのシールド電極の存在と、その電位がターゲットと同一にしてあるために、試料の周囲には無電場空間が形成さ

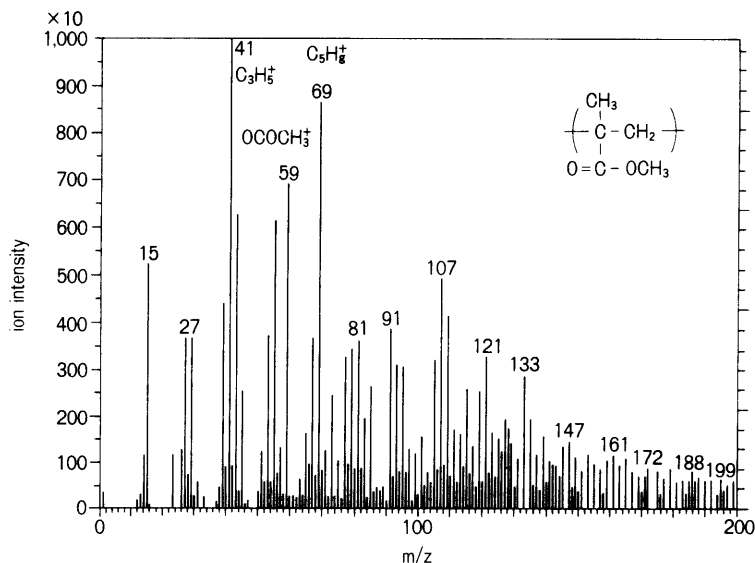


図5 レーザー照射によるPMMA厚膜の正SIMSスペクトル

れていることである。他の一つは、一次イオンの照射により、正負の二次イオンおよび二次電子が放出されるが、このとき二次電子収率が1より大きいことである。二次電子収率が1より大きいと、シールド電極で囲まれた空間内において試料表面が最も高電位になるため、放出された二次電子は試料表面に引き戻され、試料表面の電荷の中和は自動的に行われることになる。

本実験で試みたのはCsIの表面電離により生成されたI⁻ビームである。図5にI⁻ビームを用いて測定したPMMAの厚膜の正SIMSスペクトルを示す。これは厚い膜のためCs⁺ビームを用いた場合にはチャージアップのためまったく測定できなかったものであるが、I⁻ビームを用いるとチャージアップも見られずに安定したスペクトルが得られた。図3(b)の薄い膜をCs⁺照射した場合のスペクトルと比べると、基板のAg⁺およびCs⁺が観測されないことを除けば、本質的には同様なスペクトルが得られている。本測定ではI⁻のエネルギーは13 keVとやや高かったが、電流密度は約10 nA/cm²に抑えられた。また、O⁻ビームでも試みたが満足できる結果は得られなかった。この原因はまだはっきりしないが、軽いイオンであるO⁻は重いイオンであるI⁻に比べてより深く試料層内に進入してしまうため、表面の試料分子をスパッタして外に叩き出すのには余り寄与しないこと、またO⁻は軽いので試料の高質量部のフラグメントをスパッタするのは不都合であることなどの点が推測される。

4. 結 言

通常ダイナミックモードで使用されているIMA-3を用いて、高分子の薄膜のスタティックモードの測定が可能になった。これにより有機、高分子の薄膜、表面の分析がSIMSを用いてできる見通しが得られた。その際、試料の損傷を最小に抑えるためには、電流密度は10 nA/cm²程度、二次イ

オンの引出し電界強度は1 kV/cm以下とし、トータルドーズ量を10¹⁴ ions/cm²を超えないようにする必要がある。また、一次イオンとしてI⁻ビームを用いることは、試料のチャージアップを防ぐのに極めて有用であり、これにより厚い膜の測定が可能になった。さらに、高質量のI⁻を用いることは試料の高質量部のフラグメントをスパッタするのに都合がよいなどの利点をも併せ持つと言える。

参考文献

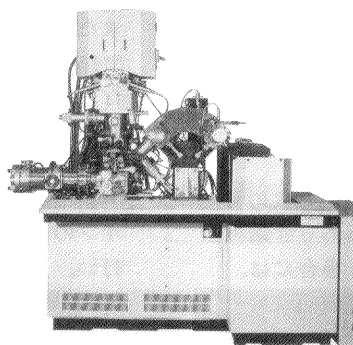
- 1) D. Briggs and A. B. Wootton, Surf. Interface Anal., **1**, 109 (1982)
- 2) D. Briggs, Surf. Interface Anal., **4**, 151 (1982)
- 3) D. Briggs, Surf. Interface Anal., **5**, 113 (1983)
- 4) A. Brown and J. C. Vickerman, Surf. Interface Anal., **8**, 75 (1986)
- 5) M. J. Hearn and D. Briggs, Surf. Interface Anal., **9**, 411 (1986)
- 6) D. Briggs and M. J. Hearn, Vacuum **36**, 1005 (1986)
- 7) A. Brown, J. A. van den Berg and J. C. Vickerman, Surf. Interface Anal., **9**, 309 (1986)
- 8) W. J. van Ooij and R. H. G. Brinkhuis, Surf. Interface Anal., **11**, 430 (1988)
- 9) J. Lub, P. N. T. van Velzen, D. van Leyen, B. Hagenhoff and A. Benninghoven, Surf. Interface Anal., **12**, 53 (1988)
- 10) S. J. Simko, D. P. Griffis, R. W. Murray and R. W. Linton, Anal. Chem., **57**, 137 (1985)
- 11) 田村一二三, 真空, **26**, 99 (1983)

Topics

IMA-3000形 日立イオンマイクロ アナライザー

このたび日立製作所は、新形イオンマイクロアナライザIMA-3000形を開発しました。IMA-3000は、多様な特性を示す表面分析データの信頼性を上げることを開発の主眼としました。その結果、IMA-3000は下記の要求にこたえられます。

(1) 一次イオンビーム中に含まれる不純物を分離できること、また、一次イオンビームが、もし変化したとしても補正できること、(一次イオン分離装



置、リアルタイムトータルイオンモニタ)。

(2) 試料表面への吸着分子の数を減らすと同時に、吸着層による全イオンの変化を常にモニタし、補正できること(超高真空、リアルタイムトータルイオンモニタ)。

(3) スパッタリングに伴う試料の絶縁性が変化しても、安定な二次イオンが得られ、二次イオンの軌道が変わらな

いこと(EBIC現象を利用した絶縁物分析法)。

(4) 一次イオンビーム径に関係なく、試料上の所定部だけ分析系に導入でき、エッジ効果の除去、分析領域の限定ができること(制限視野法)。

(5) 電荷中和、走査領域と分析領域、制限視野レンズの集束状態などが、それぞれ目で確認できること(トータルイオンモニタ法)。

(6) 試料面に付着した微小粒子を試料導入直前に除去できること。(ミニクリーンルーム)。

その他の特長として、LMIS (Liquid Metal Ion Source) をサイドエントリ一化することにより、3種のイオン源(デュオプラズマトロン/セシウムイオン源/LMIS)が真空を破らずに切替できるようなりたいへん便利になりました。

Zn-4%Al系合金溶融めっき鋼板の黒変化および Co酸化物によるその抑制機構

The Mechanism of Black Patina Development and It's Inhibition by Co Oxide on Zn-4%Al Alloy Hot Dip Coated Steel Sheet.

広瀬 祐輔* 甲田 満**

(平成元年10月23日受理)

1. 緒言

近年、溶融Znめっき鋼板の耐食性向上を目的として、種々の量のAlを添加したZn-Al系合金めっき鋼板が開発されている^{1)~3)}。しかし、これらの鋼板はいずれもコイル状態での保管時や、屋外で使用された場合に、比較的短期間でその表面が黒変化しやすいという欠点を有する。この様なZn-Al系合金めっき鋼板の表面の黒変化は、表面酸化皮膜の成長と関連した現象であり、耐食性等の品質特性には悪影響を与えないが⁴⁾⁵⁾、表面外観を損なうので抑制、防止する必要がある。我々はこの黒変化現象の抑制法としてCo、NiおよびFe等の水溶性金属塩の水溶液を、めっき直後の溶融状態のめっき表面に噴霧処理することが有効であり、特にCoの効果著しいことを見だしている⁶⁾。

本研究の対象である、Al含有率4%程度のZn-Al系合金めっき層は、Al-rich相と β -Zn相の混在した複雑なマイクロ組織を呈するため、その表面酸化皮膜の成長、すなわち黒変化の機構は従来明らかではなかった。また、黒変化抑制を目的としてめっき表面に析出させるCo等の量が極めて少ないため、その析出形態および黒変化の抑制機構も不明であった。

本報においては、Zn-4%Al合金めっき鋼板表面における表面酸化皮膜の成長挙動およびCoの析出形態を、SIMS等の種々の表面分析法により解析した結果、ならびにそれに基づいて検討した黒変化およびその抑制機構について併せて報告する。

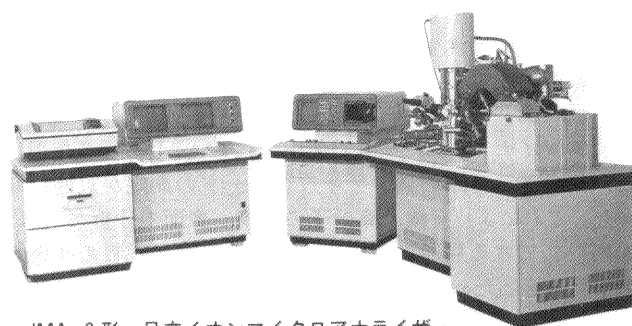
2. 実験方法

2.1 供試材

板厚0.4mmの低炭素鋼を原板として、無酸化炉方式の営業生産ラインで製造した4%Al-0.1%Mg-Znめっき鋼板を供試材とした。金属塩水溶液噴霧処理を行う場合には、これを短冊形に切り出した後、大気中で上記と同組成のめっき浴(浴温:470℃)に5~10秒浸漬し、以下に記す水溶液噴霧処理およびクロメート処理を施して供試材を作製した。なお、いずれのめっき浴ともめっき性向上のために微量(0.01~0.02wt%)のミッシュメタルを添加している。

2.2 水溶液噴霧処理

スプレーガンを用いて、凝固直前のめっき表面にCo、Ni



IMA-3形 日立イオンマイクロアナライザー

またはFeの硝酸塩の水溶液を噴霧した。噴霧条件は圧縮空気圧:1~2 kg/cm²、距離:20 cm、時間:5秒である。なお、各金属塩の析出量は、水溶液の濃度および噴霧量を変化させて調節した。

2.3 クロメート処理

クロメート処理は、Cr³⁺を少量含有するエッチング抑制タイプのクロメート処理液(CrO₃:20 g/l, 30℃)を用いて行い、クロム付着量を20~30 mg/m²程度に調整した。

2.4 黒変化促進試験

黒変化促進試験は、未結露のコイル保管状態を加速するため、50℃、相対湿度60%または80%の恒温恒湿槽を用いて行った(Humidity Cabinet Test: HCT)⁷⁾。黒変化の程度は、めっき表面の明度(L値)を分光光度計で測定して評価した。

2.5 表面分析

めっき層の表層構造の解析は、イオンマイクロアナライザ(IMA)、分析電子顕微鏡(AEM)およびX線光電子分析装置(ESCA)を用いて行った。各装置の分析条件を以下に示す。なお、電子顕微鏡観察は、飽和の昇コウ(HgCl₂)溶液を用いて剝離しためっき層の表面酸化皮膜、および超

* 日新製鋼株式会社 鉄鋼研究所 表面処理研究部長・工博

** 日新製鋼株式会社 鉄鋼研究所 表面処理研究部 係長研究員・工博

マイクロトーム（日製産業-ULTRACUT N）を用いて作製しためっき層断面の超薄切片⁷⁾についてそれぞれ行った。

(IMA) 日立IMA-3, Ga^+ : 17 kV-0.1 nA

(AEM) 日立H-700H, 200 kV, カメラ長: 1,000 mm

(ESCA) Al: 15 kV-20 mA, Mg: 10 kV-40 mA, 10^{-3} Torr

3. 実験結果

3.1 黒変化現象に及ぼす金属塩水溶液噴霧処理の効果

図1に各種金属の硝酸塩水溶液噴霧処理を施した供試材について、黒変化促進試験に伴うめっき表面の明度 (L値) の変化を示す。ここでL値の低下が目視による表面の黒変化に対応する。なお、目視による黒変化の許容限度はL値で65程度である。

通常使用されている金属塩無添加のりん酸塩水溶液を噴霧した場合、L値は促進試験の経過とともに急速に減少する。これに対し、いずれの金属塩水溶液を噴霧した場合にも、金属塩無添加の場合と比較してその減少の程度は少ない。すなわち、本処理はめっき表面の黒変化抑制に対して効果を有するといえる。L値の減少の程度は $\text{Ni} < \text{Fe} < \text{Co}$ の順に大きく、Co塩の使用が最も有効である。

図2にCo塩水溶液の噴霧量と、促進試験148時間および480時間後のめっき表面のL値との関係を示す。試験前のL値は約80であり（図1）、促進試験によるL値の減少量（黒変化の程度）は試験時間とともに増加する。しかし、L値の減少量はいずれの試験時間においても噴霧量の増加とともに低下しており、Co塩の析出量の増大とともに黒変化抑制効果が増大することを示す。

3.2 表面酸化皮膜の成長挙動

図3に促進試験前後のめっき表面のSEM像を示す。めっき表面にはAl-rich相（黒っぽい部分）と β -Zn相（白色部）が観察される。黒変化は最初Al-rich相で進行するが、時間の経過とともに β -Zn相も変色する。すなわち、Al-rich相および β -Zn相上では表面酸化皮膜の成長速度が異なっているが、最終的にはめっき表面全体が黒変化する。

図4に促進試験後のめっき表面付近の断面のTEM像を示す。Al-rich相および β -Zn相のいずれの相の表面にも、二層構造の酸化皮膜の成長が観察される。生成する酸化皮膜の厚さは位置により異なり、Al-rich相上のものが β -Zn相上のそれよりも大きい。図5はAl-rich相上に成長した表面酸化

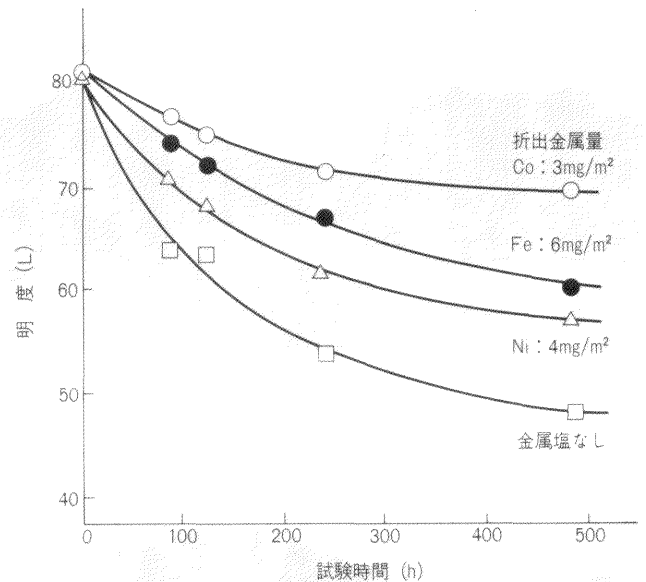


図1 種々の金属の硝酸塩水溶液を噴霧しためっき表面の明度の変化

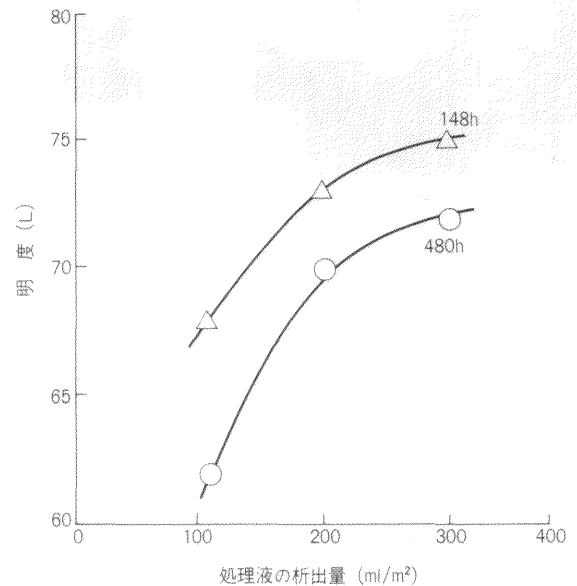


図2 Co塩水溶液の析出量と黒変化促進試験後のめっき表面の明度の関係

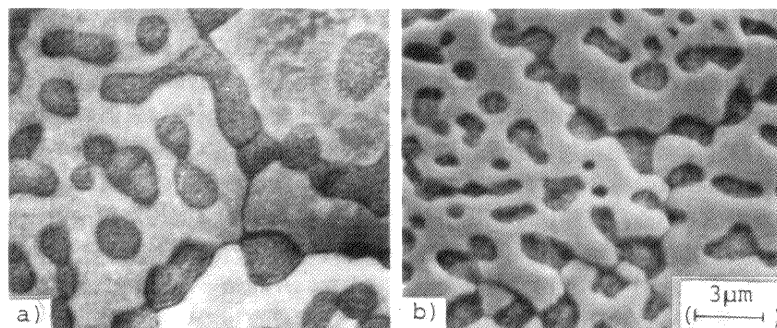


図3 Zn-4%Alめっき鋼板の表面外観 (SEM像)
(a) クロメート処理後 (b) 黒変化促進試験後

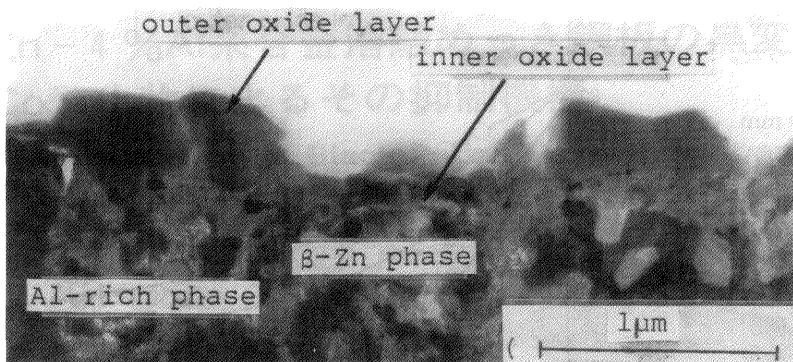


図4 黒変化促進試験後のめっき層表層の断面TEM像

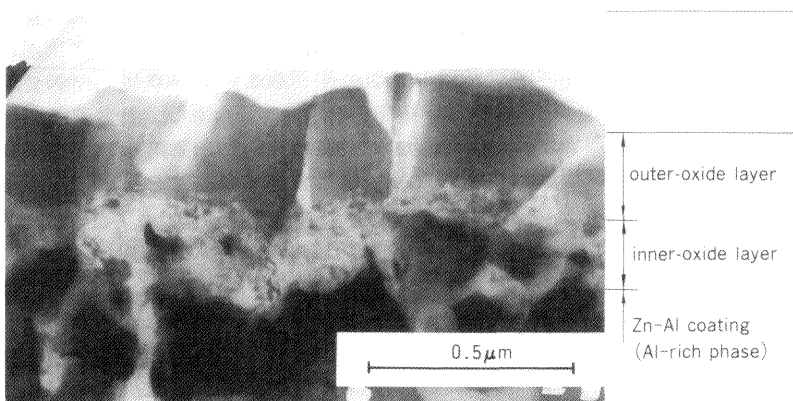


図5 黒変化促進試験後のAl-rich相上の表面酸化皮膜の断面TEM像

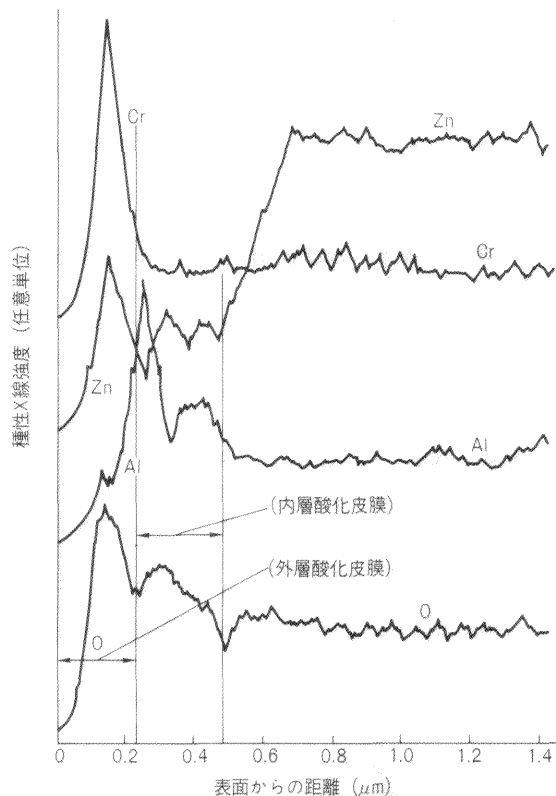


図6 黒変化促進試験20日後のAl-rich相上の黒変化皮膜のEDXによる線分析結果

皮膜の断面のTEM像であるが、二層構造が明瞭に観察される。UTW (Ultra Thin Window) のEDXを用いて測定した線分析結果(図6)は、表面酸化皮膜の外層がZnとCrを主体とした酸化物、内層がAlとZnを主体とした酸化物であることを示す。

二層構造の酸化皮膜の組成に関し、イオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光法によっても同様な結果が確認されており⁷⁾、特に内層においてAlの濃度が高く、Alの選択酸化が起こっていることがわかった。なお、イオンスパッタリングの際、外層部がスパッタ除去された時点で黒変色が消失することから、黒変化の原因は主としてZnとCrからなる外層の酸化物に起因すると考えられる。

図7に促進試験後、および通常の倉庫においてコイル状態で3ヵ月保管した後のめっき表面のESCAスペクトルを示す。クロメート処理を施さずに促進試験を行なうと、表面はほとんど黒変化しない。この場合、生成するZnの酸化物は化学量論組成(ZnO)のものである。これに対し、促進試験で黒変化を起こすクロメート処理後の場合には、酸素欠乏型のZn酸化物(ZnO_{1-x})が形成される。実際に黒変化が起こるコイル保管時についても、生成する酸化物は酸素欠乏型のそれである。従って、Zn-4%Alめっき鋼板の黒変化の原因は、その表面において酸素欠乏型のZn酸化物を含む酸化皮膜が成長することにあると考えられる。

3.3 めっき表面に析出したCoの構造

Co塩水溶液噴霧処理後の供試材表面から剥離した酸化皮膜の透過電子顕微鏡(TEM)像中には直径が数~数十 μm の黒色斑点が無数に観察される。図8はその黒色斑点の代表的なTEM像を示す。エネルギー分散形X線分析装置(EDX)による分析結果は、この斑点状の物質の主成分がCoであることを示している。制限視野法により得られた斑点状物質の電子回析(HEED)パターンの解析結果から、この物質の結晶構造は Co_3O_4 と同定された。

図9に上記と同じ供試材のめっき層表層部の断面のTEM像およびEDXによる面分析結果を示す。めっき層は、Al-rich層と β -Zn層から構成されており、前者の中には微細な共晶組織が観察される。めっき表面にはCoの酸化物層が析出しており、その厚さは0.1 μm 程度である。

図10に促進試験後のCo塩処理材の表面について、一次イオン種として液体金属イオン源により発生されたGaイオンを用い、IMAにより観察した各種イオン像を示す。ここで、全イオン像は表面の形状、および各元素のイオン収率の差によるコントラストが重畳されたものであり、特定イオン像は各元素の表面における分布を示す。Coはめっき表面において、直径が数~数十 μm の斑点状に分布しており、これはTEMの観察結果(図8)とよく一致している。また、Alはめっき層中に析出したAl-rich相の形状に対応した形で分布しているのが観察される。

図10の中で、Co酸化物の検出されなかった領域について、IMA点分析により測定した質量スペクトルを図11に示

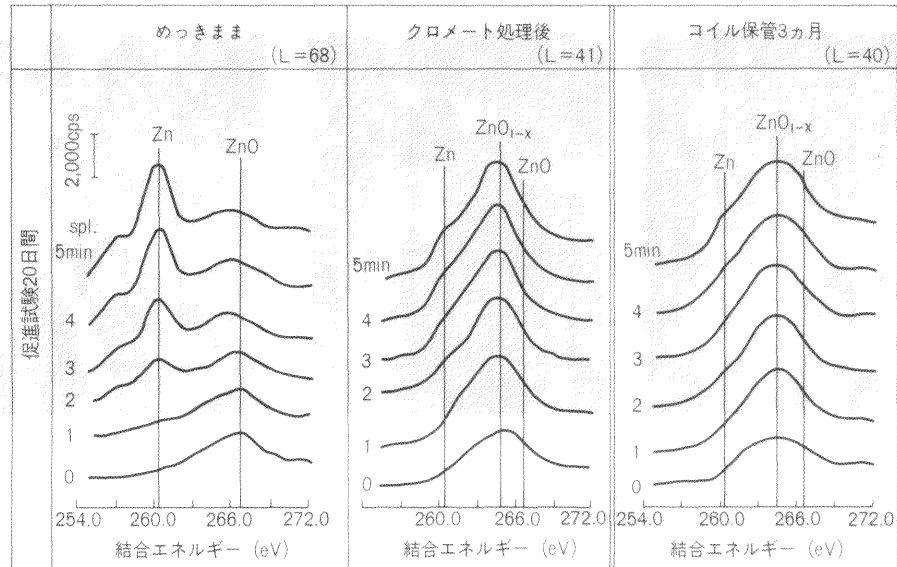


図7 黒変化促進試験およびコイル保管後のめっき表面のESCAスペクトル (Zn-LMMオージェピーク) 使用X線源：MgK α

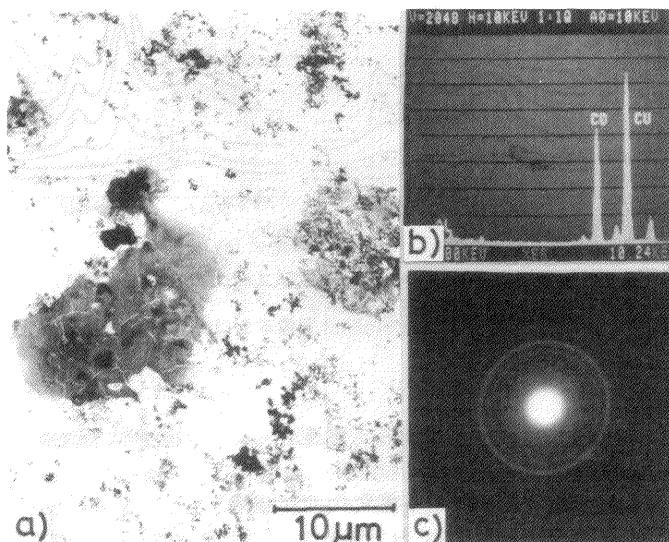


図8 Co塩処理材表面に析出したCo酸化物のTEM像
(a) TEM像, (b) EDXスペクトル, (c) HEEDパターン

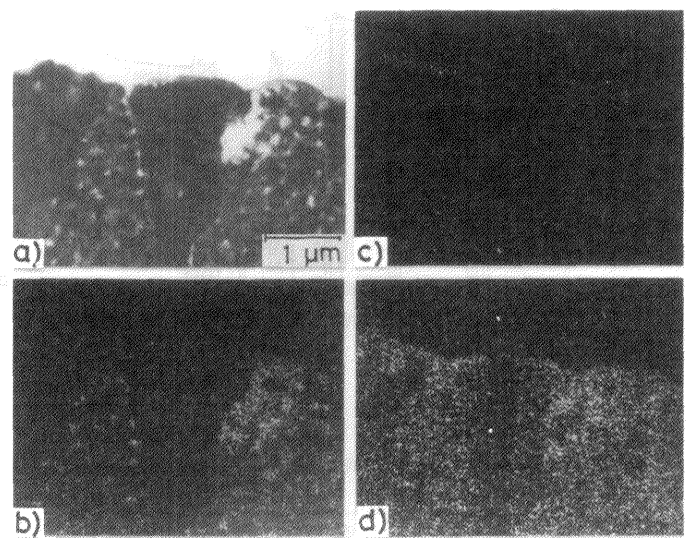


図9 Co塩処理材表層の断面TEM像

(a) TEM像 (c) Co特性X線像
(b) Al特性X線像 (d) Zn特性X線像

す。スペクトル中にはめっき構成元素である $^{27}\text{Al}^+$ および $^{64}\text{Zn}^+$ 、めっき後処理に用いた $^{52}\text{Cr}^+$ 、表面汚染に起因する $^{23}\text{Na}^+$ 、 $^{39}\text{K}^+$ および一次イオン種である $^{69}\text{Ga}^+$ 、 $^{71}\text{Ga}^+$ 以外に本処理に用いた $^{59}\text{Co}^+$ の微小なピークも観察される。この結果は、斑点状に分布する酸化物以外の領域においても、極微量のCoが存在することを示す。

図12に促進試験後の無処理材およびCo塩処理の表面についてのESCA (Zn-LMMオージェピーク) スペクトルを示す。Co塩処理材の場合、酸化物のピークが無処理材の場合に比べ、短時間のArイオンスパッタリングにより消失することから、めっき表面全体の酸化皮膜の厚さは、Co塩処理

材の方が無処理材のそれよりも薄いといえる。すなわち、Co酸化物の存在は、めっき表面における酸素欠乏型のZn酸化物の成長を妨げ、結果として黒変化現象を抑制することがわかる。

4. 考察

4.1 めっき表面の黒変化機構

上記の結果を総合的に検討して得られた、Zn-Al合金めっき鋼板の黒変化機構を図13に示す。

めっき後の表面には、めっき凝固時の選択酸化によりAlおよびMgの酸化物が濃化している⁷⁾。クロメート処理を施

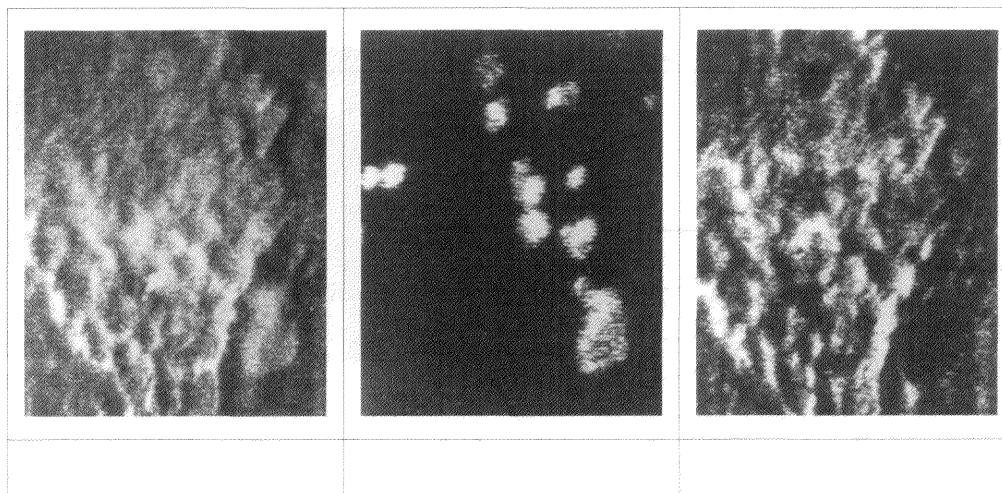


図10 黒変化促進試験後のCo塩処理材表面のイオン像（1次イオン種：Ga⁺）

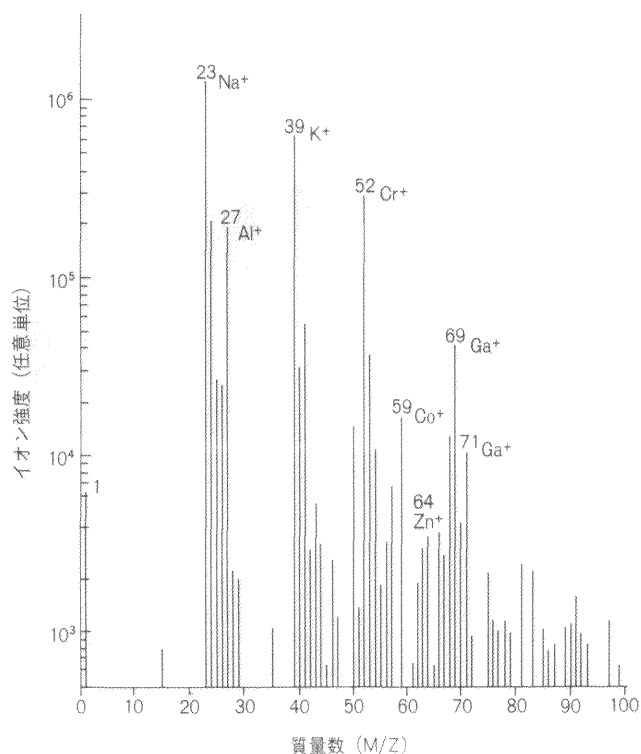


図11 Co塩処理材表面において斑点状のCo酸化物が検出されない点のIMA質量スペクトル（1次イオン種：Ga⁺）

すことにより、この酸化物は溶解除去され、活性化された表面にクロメート皮膜が形成される。このクロメート皮膜により、めっき表面は酸素の供給が抑制された状態となる⁹⁾。一方、AlおよびMgはめっき表層に拡散し、めっき最外層に生成されたZnOを酸素欠乏型の酸化物に変化させることにより優先酸化し、黒変化皮膜を成長させる。このため、Al-rich相上の方が β -Zn相上と比較して黒変化の速度が大きくなる。クロメート処理を施さないめっきままの鋼板の場合には、表面にAlおよびMgの酸化物が厚く成長しており、また酸素の供給も十分であるため、酸素欠乏型のZnOが

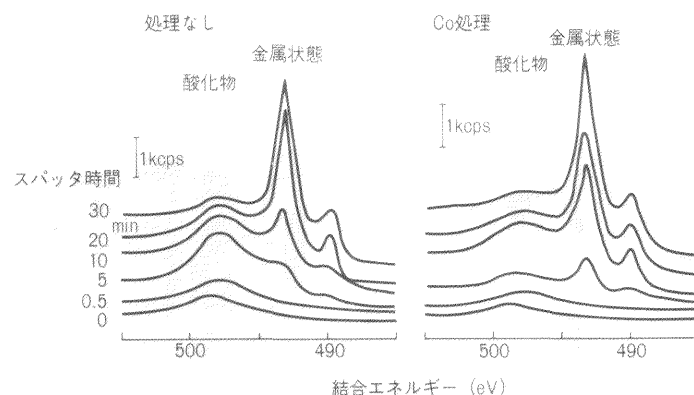


図12 黒変化促進試験後のめっき表面のESCAスペクトル（Zn-LMM オージェピーク）使用X線源：AlK α

成長しにくく、結果として黒変化しにくいものと推定される。

4.2 Co酸化物による黒変化抑制機構

本研究の結果では、Co塩水溶液の噴霧処理によりめっき表面に、厚さ0.1 μm 程度の Co_3O_4 が全面均一ではなく、直径が数～数十 μm の斑点状に析出することが確認された。これは、高温のめっき表面に水滴が接触した際に瞬時に水が蒸発し、引き続き硝酸Coが熱分解することにより Co_3O_4 に変化したものである。この挙動は、硝酸Coの熱分析により確認できている⁸⁾。

本処理によりめっき表面に生成するCo酸化物が、めっき層の酸化反応のバリアーとして作用することがオージェ電子分光法によって確認されている⁹⁾。しかし、IMAによるCoイオン像（図10）が示すように、Co酸化物の表面被覆率はそれほど大きいものではない。また、ESCAの測定結果（図12）は、Co酸化物の存在により、めっき表面の酸化が全体として抑制されることを示す。従って、Co酸化物それ自体による単純なバリアー機構のみでは、黒変化抑制機構は説明されない。

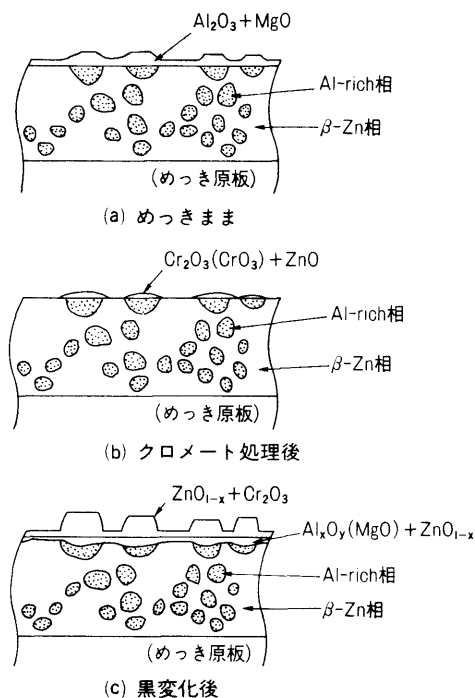


図13 Zn-4%Alめっき鋼板の黒変化機構のモデル図

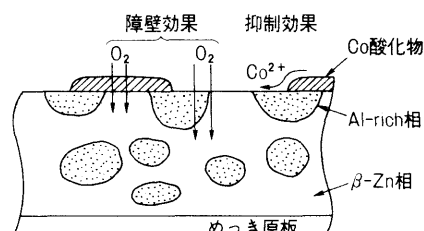
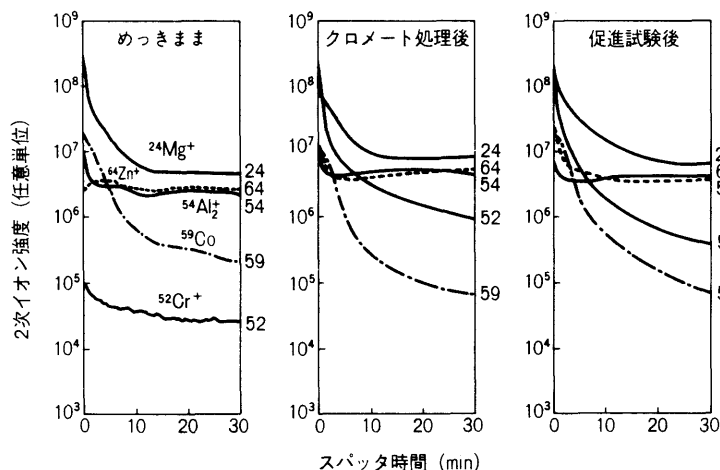
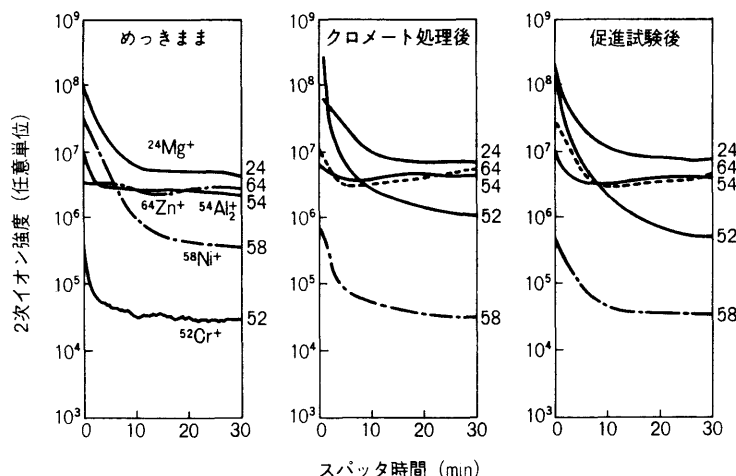


図14 Co酸化物による黒変化抑制機構のモデル図

噴霧処理を施しためっき表面において、Coは酸化物として斑点状に分布しているが、その斑点部以外にも極微量のCoが存在することがIMAにより検出されている（図11）。SIMS以外の分析法により検出されないことから、このCo濃度は1%以下と推定されるが、この微量のCoの存在がめっき表面の黒変化抑制に寄与するものと考えられる。

本研究で用いた促進試験の条件（60% R. H.）下でも、供試材表面は吸着凝縮、化学凝縮等の現象により薄い水膜に覆われた状態となり、いわゆる「湿り大気腐食」が発生する⁹⁾。Co酸化物は水に対して溶解度を有しており、その一部がこの水膜中にCoイオンとして溶出し、めっき層の腐食を抑制することが考えられる。

Znめっきの表面におけるCo等の金属イオンの作用機構に関しては、従来Leidheiserら¹⁰⁾のカソード・インヒビター説、および岡田ら¹¹⁾の安定錯形成元素説がある。いずれにしても、腐食環境下において流出する微量のCoイオンの存在が、めっき表面におけるカソード反応を抑制し、Znの腐食（酸化）速度を減少させるために、外見上の黒変化現象の進行を遅延させるものと考えられる。

図15 Co塩処理材のIMAデプスプロファイル（1次イオン種：O₂⁺）図16 Ni塩処理材のIMAデプスプロファイル（1次イオン種：O₂⁺）

以上の検討結果を総合して、Co塩の水溶液噴霧処理によるZn-Al合金めっき鋼板の黒変化抑制機構を、モデル図として図14に示す。

上記の2つの説から、Co以外にNi、Fe等も類似の効果を示すことが予想されるが、これらの元素は黒変化抑制にCoほど顕著な効果を示さなかった（図1）。これは、噴霧処理により形成されたNiまたはFeの酸化物の一部もしくは大部分が短時間のクロメート処理により脱落するためである。図15および図16に、Co塩およびNi塩処理を施した供試材についてのIMA分析結果を示す。Co塩処理の場合には、クロメート処理後および促進試験後もCoが残存する。Ni塩処理の場合には、クロメート処理後にNiのイオン強度が減少している。これが、黒変化抑制に対するCoとNiの効果の差異となるものと思われる。

5. 結言

Zn-Al系合金めっき鋼板は良好な耐食性を有するが、表面が黒変化しやすいという問題点も抱えていた。我々は、めっき直後の凝固直前のめっき表面に、Co塩水溶液を噴霧処理することにより、この黒変化を抑制することができる

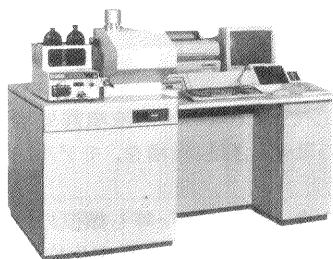
とを見いだした。今回報告した方法は、熱分解反応を利用し、めっき表面に密着性良好なCo酸化物層を形成するものである。Co酸化物はそれ自体で酸化反応に対してバリアー効果を示すとともに、腐食抑制効果を有するCoイオンの補給源として長期間作用するものと考えられる。

参考文献

- 1) J. B. Horton : Corrosion Control by Coatings (1979), p. 59 [Science Press]
- 2) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操 : 金属表面処理技術, 33 (1982), p.516
- 3) ILZRO : 鉛と亜鉛, 106 (1982), p. 1
- 4) 田野和広, 樋口征順 : 製鉄研究, 315 (1984), p.34
- 5) 内田和子, 興石謙二, 石田英明, 公文史城, 出口武典, 片山喜一郎 : 日新製鋼技報, 51 (1984), p.29
- 6) 甲田 満, 出口武典, 鈴木 勝, 内田幸夫, 広瀬祐輔 : 材料とプロセス, 1 (1988), p.667
- 7) 内田幸夫, 甲田 満, 福居 康, 広瀬祐輔 : 鉄と鋼, 72 (1986), p.1013
- 8) 鈴木 勝, 竹内 武, 内田和子, 出口武典 : 鉄と鋼, 72 (1986), s465
- 9) 増子 昇 : 防食技術, 30 (1981) p.699
- 10) H. Leidheiser, Jr., I. Suzuki : J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 242
- 11) H. Okada, K. Yamamoto, I. Ito : Proc. International Congress on Metallic Corrosion (1972), p. 662

Topics

大気圧イオン化法を採用したLC/MS分析計 M-1000形 日立LC/MS分析計



このたび日立製作所は、液体クロマトグラフ (LC) と質量分析計 (MS) とを大気圧イオン化イオン源 (API) で接続した一体形LC/MS装置M-1000形を開発しました。本M-1000形はLCから溶出する試料を大気圧中でイオン化するAPI法を採用しています。これにより、微量物質を高精度に分析することと、操作、メンテナンスの容易さとを併せ実現しています。すなわちLCカラムからの試料成分を含む溶出液を大気中に噴霧した後コロナ放電によりイオン化して質量分析を行います。この結

果、LCによる分離、MSによる定性定量分析を一挙に行うことが短時間に行えるようになりました。さらに四重極質量分析計 (QMS) を使用することにより、コンパクトなシステムとなっています。

M-1000形LC/MS装置は、このような技術の採用により、多くの特長が生まれました。

- (1) 医薬品、食品、樹脂材料、環境物質などの広範な分析に適用できます。
- (2) 流量0.2 ml/minから2 ml/minに対応できLCの分離条件への制限の少ないシステムです。
- (3) カラムは逆相、順相、GPCなど広範囲に適用可能です。
- (4) 溶媒は、水100%から有機溶媒100%まで可能で、また揮発性バッファやグラジェントなども可能です。
- (5) 1か月以上の連続測定にも対応できます。

バイオ、医薬、環境、合成化学など広い分野での使用が可能です。

第50回応用物理学会 開催さる

上記学会が、去る9月27日から9月30日の4日間、福岡工業大学で開催された。

本学会は毎年春秋2回開催されており、半導体や超電導をはじめとして光、エレクトロニクスなど各種分野での研



究成果が発表された。そのため、本学会は各分野の動向を知るうえ、また各種情報を得るうえで重要な学会である。

今回の発表論文数はポスターセッションを含め3,456題の多数に達し、登録参加人員は6,000人を超えた (事務局からの情報)。

口頭発表およびポスターセッションは、分野ごとに39会場に分かれて行われた。

特に本誌に関係のあるビーム応用のセッションでは、高集積化する半導体素子を評価するのにSEM機能を備えたSIMSの開発や、微細素子の作製に必要な不可欠な集束イオンビーム (FIB) 技術に関心が集まった。

また、理化学・計測機器展が付設され、35社が出展していた。なかでも、各種材料の有価分析および評価をPRする出展も数社あり、分析・評価の重要性がうかがわれた。

1990年の春季応用物理学会は、3月28日から3月31日の4日間、東洋大学朝霞校舎 (埼玉県) で開催される予定である。 (池辺義紀 記)

解 説

EBIC現象を利用した絶縁物分析

SIMS Analysis of Insulating Materials by Electron Bombardment Induced Conductivity (EBIC)

池辺 義紀* 岩本 寛** 問田 博** 田村一二三***

(平成元年 10 月 13 日受理)

1. はじめに

二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) による絶縁物分析法では、一次イオン照射とそれにより生ずる二次イオンおよび二次電子放出などの現象で、試料表面に電荷が蓄積し試料表面の電位が変化する。一方、試料表面の電位変化は、検出すべき二次イオン光学系への入射エネルギーを規制する。その結果、二次イオン軌道が変化し、エネルギーシットを通過するイオン量に大きな影響を与える。すなわち、帯電により試料電位が変化すると二次イオン強度が変動し、測定データの定量性および検出感度の低下を招く。

このような理由から、従来、種々の帯電防止法が開発され実用化されている。その主な技法を挙げると次のとおりである。

- (1) 試料表面に導電性薄膜を形成させる技法^{1),2)}
- (2) エレクトロンスプレー法による二次電子を利用する技法^{3)~5)}
- (3) 負の一次イオン照射⁶⁾とその二次電子を有効に利用する技法⁴⁾

これらの従来法は、大部分の絶縁物試料の分析には有効に利用できるが、試料によっては次に述べるような問題点が残されている。例えば、(1)に関しては、比抵抗値の低い試料および数百 nm 以下の薄膜試料に対しては有効であるが、高い比抵抗値を持つバルク試料には適用困難である。また(2)および(3)については、電子衝撃による二次電子収率が 1 以下の試料および導体と絶縁物が混在する試料では、必ずしも帯電現象は避けられず問題を残す。このような観点から、従来法は必ずしも完璧な技法とは言いがたい。

本報告では、従来技法では困難とされていた上記のような絶縁物試料の帯電防止を目的として、エレクトロンスプレー法を用いた電子線照射誘起導電現象 (Electron Bombardment Induced Conductivity : EBIC 現象) と電荷流出路形成との組み合わせによる新しい絶縁物分析法を開発したので、その原理および実験結果について述べる。

2. EBIC 現象を利用した絶縁物分析法の原理

本絶縁物分析法の基本原理は、電子線照射効果として生ずる EBIC 現象で生成される導電層と、電荷流出路の形成によって一次イオン照射で生成される電荷を、その電荷流出

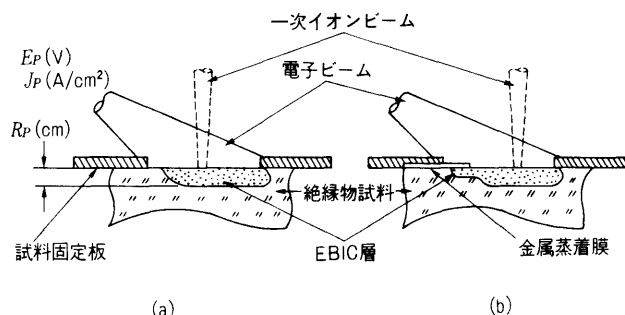


図1 電子線照射誘起導電現象 (EBIC 現象) と電荷流出路形成の組み合わせによる帯電防止法

路を經由して逃がすことで電荷の蓄積を防ぐことにある。

電子線照射での EBIC 現象と電荷流出路形成との組み合わせによる本絶縁物分析法の基本原理を図 1 に示す。同図 (a) に示すように、高エネルギーの電子線を絶縁物試料に照射すると、イオン化原子と遊離電子によって導電層 (EBIC 層) が生成されることが知られている。原理の詳細については省略するが、導電層での電荷密度 Δn は近似的に次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta n \approx \frac{J_p}{e \cdot R_p} \cdot \frac{E_p}{E_i} \quad (\text{cm}^{-3})$$

ここに J_p : 照射電子線の電流密度 (A/cm^2)

e : 電荷 ($1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)

R_p : 電子の試料中への飛程 (cm)

E_i : 試料構成原子のイオン化エネルギー (eV)

E_p : 照射電子のエネルギー (eV)

例えば、 J_p 、 E_i および E_p をそれぞれ $10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ 、 10eV および $3,000 \text{eV}$ とし R_p を 100nm と仮定すると、電荷密度は 10^{20}cm^{-3} となる。この値は比抵抗に換算すると $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度となり、きわめて高い導電層が形成されたことを意味する。このように、一次イオン照射部には EBIC 現象により導電層が形成されるが、帯電を避けるためには試料表面の電荷を外部へ逃がしてやる処置が必要である。従来は、絶縁物試料を金属製試料固定板で固定する方法を用いていたので、試料と試料固定板との接触部にミクロな空間が生じ、密着性が悪かった。その結果、良好な電荷流出路が形成されず、試料表面に電荷が蓄積して試料表面の電位を変えてしまった。

そこで本技法では、電荷流出路を形成させるのに図 1 (b) に示すように、試料表面の分析場所を除く周辺またはその一部に 30nm 程度の金属蒸着膜を形成させる方法を採用し

* 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンター

** 株式会社 日立製作所 那珂工場

*** 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンター 工博

た。この場合、蒸着膜としては電子線が透過し、かつ蒸着膜下部の試料表面にEBIC層が生成される厚さに抑える必要がある。その値は入射電子エネルギーと蒸着元素の種類により決まる。例えば、3,000 eVの電子線によるAl中への透過能は70 nmとなる^{8),9)}。したがって、蒸着膜下部の試料表面にEBIC現象を起こさせるためには、電子は蒸着膜透過後一定強度のエネルギーを保有している必要があり、蒸着膜の厚さとしては少なくとも70 nm以下に抑えなければならない。

具体的な電荷流出路の形成を図1(b)にて説明する。まず金属蒸着膜の一部を試料固定板で抑え、両者の間で電氣的接触が十分とれるようにした。次に、金属蒸着膜と分析領域を覆うように電子線を照射する。その結果、分析領域にはEBIC現象による導電層が形成され、それと同時に金属蒸着膜部では照射された電子線が蒸着膜を透過し、高いエネルギーを保ったまま絶縁物試料表面に達し蒸着膜下部の試料表面でEBIC現象による導電層を形成する。これにより、試料表面に生成されたEBIC導電層は金属蒸着膜を介して試料固定板との間に良好な電氣的接触を保つ。その結果、試料と金属蒸着膜そして試料固定板との間に完全な電荷流出路が形成される。この状態で一次イオンを分析領域に照射すると、一次イオンで生成された電荷はこの電荷流出路を経由して流出し、完璧に帯電現象を避けることができる。

なお、金属蒸着膜の役割は、試料表面に生成されるEBIC導電層と試料固定板との間に良好な電氣的接触を作ることにある、その材料および膜厚は電子線が高エネルギーを保ったまま透過できるように選択する必要がある。

3. 装置の概要

本実験に用いた日立IMA-3形イオンマイクロアナライザーの試料近傍とエレクトロンスプレーの詳細を図2に示す。一次イオンは試料表面の法線に対し45度方向から照射され、二次イオンは法線方向に引き出される。一方、エレクトロンスプレー用電子銃からの電子線は、試料表面の法線に対し45度方向から試料表面全体を照射できる構成になっている。ここで、エレクトロンスプレーの特性を表1に示す。

4. 実験および結果

はじめに、本技法の基本性能を評価した結果を示す。LSI製作においては、シリコン酸化膜(SiO₂)は素子間の絶縁や保護膜として重要な役割を演じている。一般に、SIMSでは数十nm以上のSiO₂膜では帯電現象を伴い、安定な測定が困難であることが知られている。ここでは、試料としてSi基

表1 エレクトロンスプレー用電子銃の特性

項 目	特 性
電子線照射エネルギー	0 ~ 3,000 eV
電子電流	0 ~ 1 mA
電子線のビーム径	10 mm

板上に500 nm厚さのNSG (Non-doped Silicate Glass) 膜を付けた試料を用い、その成分元素の深さ方向濃度分布測定によって二次イオン強度の安定性を評価した。

分析部周辺に約30 nm厚さのAl蒸着を施し、その一部を試料固定板で抑えた。一次イオン種としてCs⁺を用い、そのイオンエネルギー18 keVそしてイオン電流1 nAの測定条件で得られた³⁰Si、¹⁶Oおよび³¹Pの深さ方向濃度分布データを図3に示す。実験結果から、マトリックスのSiイオン強度は絶縁物のSiO₂膜できわめて安定なプロファイルを示し、SiO₂膜とSi基板の界面では異常に増加し、Si基板で再び安定なプロファイルを示していることがわかる。さらに、絶縁物のSiO₂膜でのSiイオン強度の変化率は平均値に対し5%以下であった。以上の結果から、Siイオン強度は比抵抗が8けた近く異なるSiO₂膜とSi基板の両層で安定なプロファイルを示すことがわかった。なお、表面および界面での各元素の二次イオン強度の異常現象は、表面効果や界面効果によるものと考えられ帯電現象によるものではない。

以上は、性質が比較的よくわかっているSiO₂-Si系絶縁物試料を用いて基本評価を行った結果を示したが、本技法を利用することによって導体試料並みの安定な測定が可能で

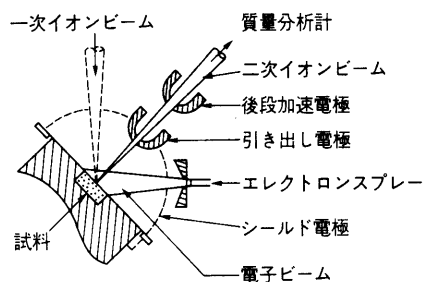
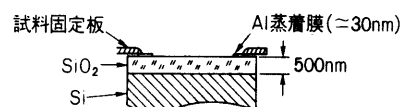


図2 二次イオン引き出しおよびエレクトロンスプレー用電子銃の機構

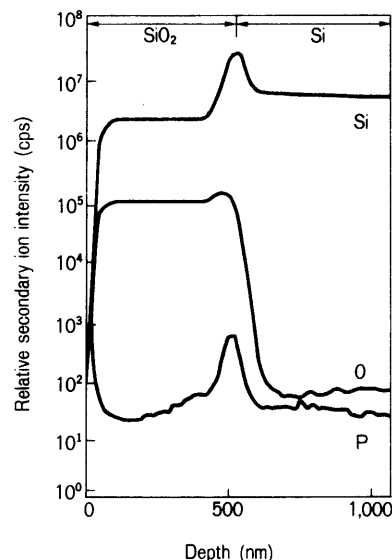


図3 SiO₂-Si系試料での、Si、O、Pの深さ方向濃度分布プロファイル



図4 北京周口店で採取した岩石表面のSEM写真

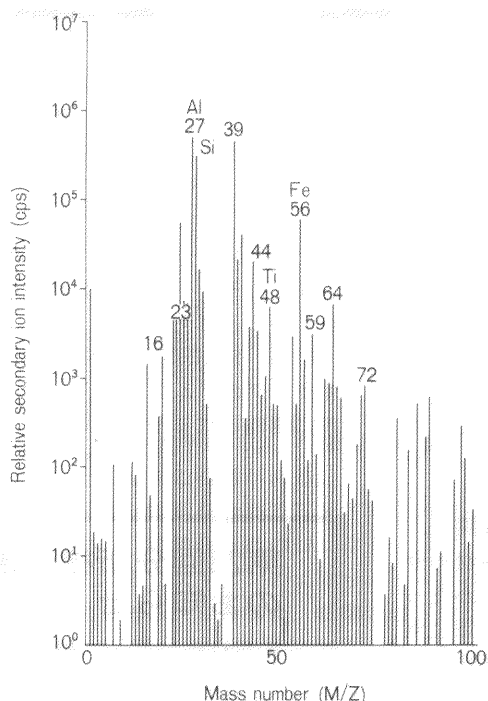
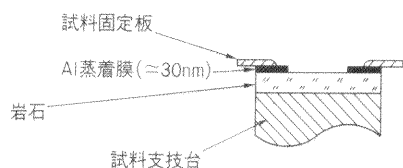


図5 北京周口店で採取した岩石の質量スペクトル

あることが明らかになった。

次に、本技法を実試料分析に応用した結果を示す。試料は北京周口店で採取した岩石で、高絶縁性試料のため、従来の絶縁物分析法では良好な結果が得られなかった。この試料の分析部周辺に約30 nm厚さのAl蒸着を施し、その一部

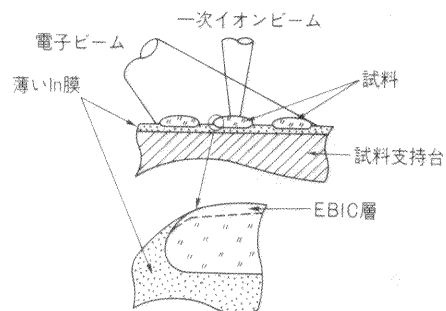


図6 粉末状絶縁物微粒子試料の前処理

を試料固定板で抑えた。測定条件として一次イオン種に O_2^+ 、そのイオンエネルギーを17 keV、そしてイオン電流100 nAを用いた。岩石表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を図4に示す。同図から、岩石は硬い塊状の微小粒が砂の中に埋まっており、面の凹凸が著しく大きいことがわかる。この試料を用いた質量スペクトルの繰り返し測定結果の一例を図5に示す。この質量スペクトルよりAl, Si, Ti, Feおよびそれらの酸化物が存在していることがわかる。なお、これら一連の繰り返し測定から安定な質量スペクトルが得られることは確かめている。

さらに、粉末状の絶縁物試料の分析に本技法を用いて評価した結果を紹介する。試料として数マイクロメートル以下の高純度アルミナ微粒子 (Al_2O_3) を用いた。各々のアルミナ微粒子の分析周辺部に金属蒸着を施すことは困難なため、図6に示すような前処理法を採用した。同図で、薄いIn膜を形成させた試料支持台の上にアルミナ微粒子を散布させ、はんだごてで試料支持台を約200 °Cに加熱してInを

表2 粉末状アルミナ微粒子 (Al_2O_3) の質量スペクトル強度の安定性
1次イオン: O_2^+ , 100 nA

スキャンNo.	時 間	$^{27}Al^+$	$^{27}Al^{16}O^+$	$^{27}Al_2^+$
1	1.2	1717433	15965	10527
2	2.4	1648136	16168	10646
3	3.6	1633626	15991	10651
4	4.8	1613487	15997	10425
5	6.0	1599921	15774	10382
6	7.2	1567668	15789	10680
7	8.4	1620029	16452	10462
8	9.6	1643553	15974	10537
9	10.8	1604268	15846	10674
10	12.0	1598260	15675	10721
11	13.2	1584995	15984	10495
12	14.4	1639041	15941	10768
13	15.6	1577951	16263	10710
14	16.8	1578196	16216	10609
15	18.0	1661414	16218	10674
16	19.2	1622540	16135	10587
標準偏差		2%	2%	1%
相対標準偏差		1%	1%	1%

溶かし、アルミナ微粒子表面の一部をInでぬらした。ここで、アルミナ微粒子群およびIn膜に電子線を照射すると、EBIC現象によって試料表面およびIn膜そして試料支持台の間に良好な電荷流出路が形成される。この状態で一次イオン種として O_2^+ 、そのイオンエネルギー12 keV、そしてイオン電流100 nAの条件でアルミナ微粒子の深さ方向の質量スペクトルを測定した。実験結果から、マトリックス関連のAl、 Al_2O_3 、 Al_2 各イオンの深さ方向のスペクトル強度を表2に示す。同表で、Al関連イオンのピーク強度の相対標準偏差は1%以下である。このことから、粉末の絶縁物微粒子分析の場合でも本技法を用いることで、導体と同じくらい安定な測定ができることがわかった。

5. おわりに

以上の実験から、次のような結論を得た。

- (1) 高絶縁性試料および半導体試料の分析での帯電現象の回避を目的として、EBIC現象と電荷流出路の組み合わせによる新しい帯電防止法を開発した。
- (2) この技法を SiO_2 -Si系試料に適用し、 SiO_2 とSiでの約8けたの比抵抗差に対しても、長時間にわたって安定な二次イオン強度が得られることを明らかにした。
- (3) 北京周口店で採取した岩石の分析を試み、帯電現象を伴わない安定な質量スペクトルが得られることを実証した。
- (4) 粉末状アルミナ微粒子(Al_2O_3)の分析でも、マトリッ

クスおよびマトリックス関連イオンのピーク強度の安定度として、相対標準偏差1%以下が得られ、導体並みの安定性が得られることを明らかにした。

参考文献

- 1) H.W.Werner and A.E.Morgan: J.Appl.Phys. 47, 1232 (1976)
- 2) G.Slodzian: Ann.Phys. (Paris) 9, 591 (1964)
- 3) K.Nakamura, S.Aoki, Y.Nakajima, H.Doi and H.Tamura: Mass Spectrosc. 20, 1 (1972)
- 4) 田村 一二三: 真空, 26, 176 (1983)
- 5) K.Wittmaack: J.Appl.Phys. 50, 493 (1979)
- 6) C.A.andersen, H.J.Roden and C.F.Rorinson: J.Appl. Phys. 40, 3419 (1969)
- 7) P.R.Thornton: Scanning Electron Microscopy 116 (Chapman and Hall, Ltd. 1968)
- 8) 菅田英治: “イオン電子ハンドブック” 日本学術振興会 第132委員会 (日刊工業新聞社, 1973) p.314
- 9) 東京天文台: 理科年表 (丸善, 物18, 1977)

Topics

第7回 SIMS国際学会 開催さる



第7回SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) 国際学会が9月3日から8日までの6日間、米国カリフォルニア州モンテレイ (Monterey) 市のハイヤット (Hyatt) ホテルのコンファレンスセンターで開催された。モンテレイ市は、サンフランシスコから海岸線に沿って約200 km南下した位置にあり、年中16℃前後の気温を保ち、学会開催地と

しては最適地と言える。

発表論文数270件、参加登録者数700人と、この種の専門別学会としては極めて盛況であったと言える。事務局の報告によると、本学会の参加者は年々増加の傾向を示し、このことは世界のこの分野の研究人口が徐々に増加していることを示唆している。日本からの参加者数も十数人にのぼり、日本でのSIMSへの関心の高さがうかがえる。

論文発表は、口答とポスター発表の二つに大別され、専門分野が互いに干渉しないように運営された。

発表内容は、基礎問題、装置開発、半導体分析、生体を含めた有機材料分析、超伝導材料分析など多岐にわたっていた。しかし、本学会は、SIMSに焦点が絞られており、参加者の興味の対象が狭い範囲に集中しており、深く突っ込んだ討論が行われた。

本学会のトピックスとして、飛行時間型 (T-O-F) SIMS装置の実用化およびスパッタ中性粒子の多光子イオン化法を採用したSIMS装置の開発があげられる。

現在、盛んな研究分野としては、半導体分析、特に特定元素の深さ方向の

濃度分布の測定、表面または界面の定量評価、生体分析および装置開発などが指摘できる。また、発表内容を横断的にみるとSIMSは、現在、実用上有効な技法として実用に供されているが、まだ未開発の分野も多く残されており、各種分析モードで活発な研究が進められていると言える。

次回、SIMS国際学会 (第8回) は、オランダのアムステルダムで1991年9月に開催される予定である。

(田村一二三 記)

第28回分析機器展 のお知らせ

会期 平成2年3月5日(月)～8日(木)

会場 東京晴海国際見本市会場

なお、展示会と平行して第25回応用スペクトロメトリー東京討論会が開催されます。

会期 平成2年3月5日(月)～8日(木)

会場 東京商船大学

SIMSにおける制限視野法の開発

Development of New Field Limiting Method for SIMS

田村一二三* 池辺 義紀** 住谷 弘幸** 問田 博***
岩本 寛*** 広瀬 博*** 志知 広康****

(平成元年10月13日受理)

1. はじめに

超LSIに代表される高精能で、かつ微細構造を持つ各種デバイスの製作に当たっては、基板となる結晶の純度、表面清浄度の管理、基板結晶への注入不純物の深さ方向濃度分布、電極配線でのオーミックコンタクトなど、多くの材料物性および電気的特性の評価が必要不可欠である。

このような観点から、二次イオン質量分析法 (SIMS) は、スパッタ現象を利用していることから、三次元解析が可能であり、上述の要求に対して最適な解析法の一つとして注目を浴びている。特に、IC製作の基本技術である注入不純物元素の深さ方向濃度分布の測定では、極微量の観点から、他に測定手段がなく、SIMSの独壇場と言える。しかし、最近のデバイスの高性能化に伴い、分析評価に対していっそう高度の要求が出されるようになり、現状では、必ずしも感度、定量精度など信頼度の点で十分とはいえず、新しい突破口技術の出現が望まれている。

ここに述べる全イオンモニタ技術を利用した制限視野法は、一次イオン照射によって生じた二次イオンを、質量分析計の入射スリットの位置に結像させ、試料上の分析場所の選択、分析領域の限定、試料の帯電電荷の中和などでの最適条件を、熟練を必要とすることなく、像として直視しながら、正確かつ安定に設定できるようにする技法である。この技法は、SIMSの重要課題として残されている感度、精度、再現性などの信頼性向上に重要な役割を持つと言える。

本報告では、既開発の全イオンモニタ技術^{1),2)}を併用した新しい制限視野法の原理、基本特性の評価結果および二、三の応用例について述べる。

2. 従来法の問題点

SIMSの二次イオン光学系には、写像型と走査型の2種類があり、それぞれ固有の特徴がある。

写像型は、質量分析計を含めて二次イオン光学系をすべて結像系で構成し、質量分析計のコレクタ・スリットの位置に特定元素による二次イオンのエミッシン・パターンを結像させる方式である。この場合、結像系のイオン軌道が360度の偏向系 (電場および磁場による) から成っており、像分解能は、二次イオン光学系の偏向収差によって限定され、高分解能による二次イオン像観察には期待がもてない。また微小部の分析領域の観察は、常に信号量の少ない特定イオン像によって行うことになり、分析場所の位置決定お

よび分析時に、逐次変化する表面のリアルな形状観察が困難である。

走査型では、質量分析計には、結像能力は持たせてなく、もっぱら一次イオンビーム走査による走査像によって特定イオン像を観察する。その結果として、像分解能は一次イオンビーム径だけに依存し、良好な分解能が得られる。しかし、質量分析の高性能化の必須条件としての二次イオンのエミッシン・パターンの入射スリットへの結像条件が、容易に求められないという重要な課題が残されている。そのため、高質量分解能モードの調整が容易に行われず、信頼性の高いデータ取得が困難であった。

一方、SIMSの最もユニークな応用分野として、深さ方向の濃度分析の測定が挙げられる。現在、写像型と走査型の共通技法として、エレクトロニック・アパーチャリング法 (EA法) が必須の手段として採用されている。写像型SIMSでも、深さ方向分析の精度向上を指向して走査法を取り入れている。この技法は、試料上で一次イオンビームを正方形 (TV) 状に走査し、そのとき得られるイオンエッチング・クレータ中央部の平坦な部だけから、二次イオン信号を検出し、深さ方向の分析精度を向上させるものである。

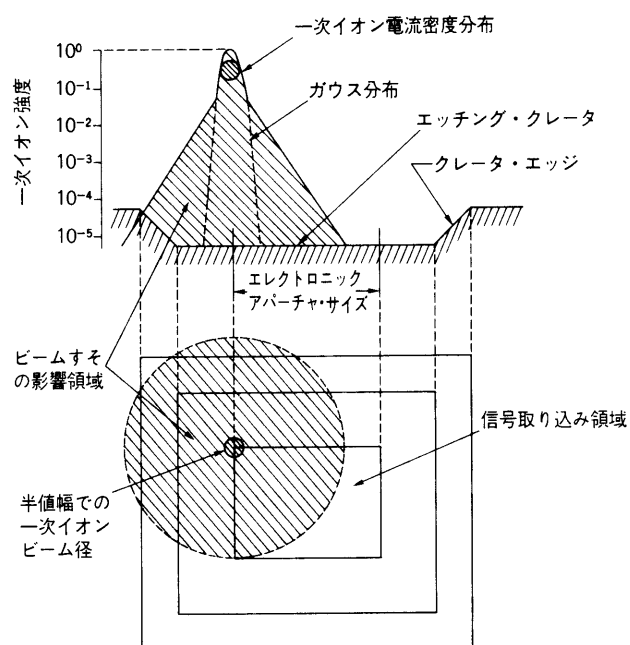


図1 エレクトロニック・アパーチャリング法での一次イオンビームすそ部の影響領域

* 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンター 工博
** 日立計測エンジニアリング株式会社 テクノリサーチセンター
*** 株式会社 日立製作所 那珂工場
**** 株式会社 日立製作所 中央研究所

一方、深さ方向の濃度分布のダイナミック・レンジが4～6けた変化するイオン注入試料などの分析では、精度の点でEA法では克服できない問題点が存在する。ここでは、この問題を取り上げやや詳細に述べる。

走査法によるエッチング・クレータ断面とその平面図、および一次イオンビーム密度分布の模式図を図1に示す。EA法ではゲート信号により、イオンビームの中央部の限定された領域にあるときだけ信号を取り込む方式を採用している。一方、集束イオンビームの密度分布は、ガウス分布を持つと考えられている。しかし、詳細な計測結果によれば、ピークの約2～3倍下ではビーム・プロファイルは、図に示したようにガウス分布から外れ、より大きな広がりを出すことが知られている³⁾。その結果、ビームの裾部はエッチング・クレータの周辺をたたき、異なった深さからの信号を取り込むことになり、深さ方向の分析精度が著しく低下する。

さらに、詳細は省略するが、試料が絶縁物または高低抗値を持つ場合には、完全な帯電防止策が施されていない限り、時間とともに試料表面の電位が変動し、二次イオン軌道が変化する。その結果として、後段に設けてあるエネルギー・スリット(β-スリット)を通過するイオンが、濃度に関係なく変化し、測定精度が著しく低下する。このような問題は、装置的に完全に抑えておく必要がある。

3. 制限視野法の原理

現在、質量分析計自体の性能はすでに理想限界に近づいており、改善の余地は少ないと考えられる。したがって、SIMSで質量分析計の持つ潜在能力を出せるかどうかは、ひとえにその出射スリットに入射するイオンビームの素性の良し悪しにかかっていると言える。ここに述べる制限視野法は、二次イオン光学系の出射スリットと試料の間に設けた投射型レンズ系により、二次イオンのエミッション・パターンを出射スリットの位置に結像させ、その結像状態を全イオン像で直接観察し、二次イオン光学軸および集束条件の最適化を行う技法である。制限視野法の原理を図2に示す。制限視野法では、装置は主に質量分析計の出射スリットと試料の間に設けた投射レンズ系(引き出し電極も含めた)、試料から放出される二次イオンを検出するための全イオンモニタ装置、二次イオンの走査像を観察するためのCRTなどから構成している。投射レンズと像形成原理の概要を図3に示す。一次イオンビームの照射を受けて、試料表面の局所で発生した二次イオンは二次イオン引き出し電界によって引き出され、投射レンズに導かれる。この場合、投射レンズは入射した二次イオンのエミッション・パターンを質量分析計の出射スリット面に結像させる役割を持つ。二次イオン像は、一次イオンビームを試料上で走査し、試料上の各点で発生した二次イオンを全イオンモニタで受け、その出力を輝度変調信号として利用することによって形成する。その結果、図3に示したように試料としてメッシュを利用した場合には、出射スリット上にメッシュの像が形成される。走査像での像倍率および分解能は、レンズ倍率には無関係であるが、出射スリットによって制限される制限視野像の大きさは、出射スリットの大きさによって変化する。スリットの大きさを変えることによって、質量分析

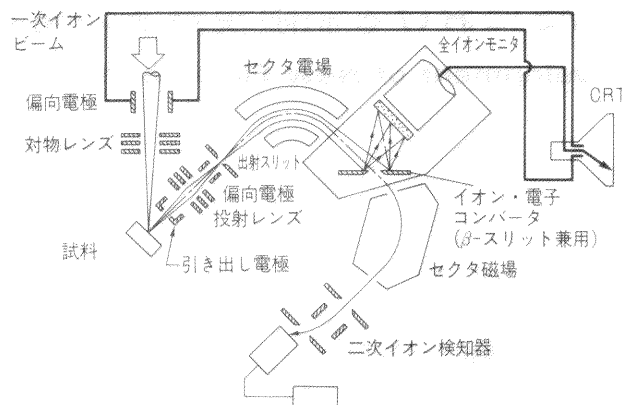


図2 制限視野法の原理および構成

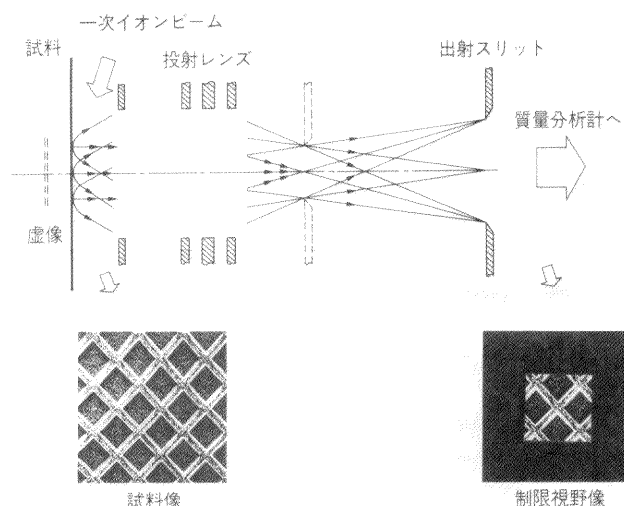


図3 制限視野法での結像方式

計に導く二次イオンの源としてのエミッション・パターンの領域を局所に限定できる。すなわち、はじめに出射スリットを大きく開き、分析領域を含んだ広領域を観察し、分析場所を探す。次に、制限視野像を観察しながらスリット・サイズを分析局所に限定し、所望の分析を行う。一方、写像型の場合のように、静止状態で一次イオンビーム照射を行う場合でも、出射スリット上には二次イオンのエミッション・パターンが形成されており、出射スリットの形および大きさにより、分析領域の選択および大きさが限定できる。この技法では、結像系に軸対称光学系を採用しているので、写像型SIMSに比較して偏向収差を受けないという特徴がある。

4. 実験および考察

ここでは、出射スリット像の結像条件の決定方法および制限視野法の基本評価を行った二、三の実験結果を述べる。

4.1 出射スリットでの結像条件の設定

出射スリットでの結像状態の評価は、ビーム走査法を用いた二次イオン光学系のレンズ電圧を変え、出射スリットの輪郭のシャープさを観察することによって行った。試料と

しては、線間が $100\ \mu\text{m}$ の銅メッシュを用いた。出射スリットを $100\ \mu\text{m} \times 5\ \text{mm}$ および $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ の場合の走査像の例を図4(a)および(b)に示す。実験条件は、図中に示したとおりである。同図から、スリットの大きさにより、制限視野像が忠実に限定されていることがわかる。制限視野像が走査領域の中央に入っている場合には、二次イオンビームの軌道は二次イオン光学軸中心を走っていることを意味する。ビーム軸ずれ、すなわち制限視野像の位置の調整は、試料の上下、スリット位置および出射スリットの前後に設けた偏向電極の電位を調整することによって容易に行える。

図5(a), (b), (c)および(d)は、一次イオンビーム径を $5\ \mu\text{m}$ 以下に設定した場合に得られた制限視野像を示す。この場合、像の大きさは、忠実にスリット寸法に比例した状態で変化しており、かつ像分解能は、一次イオンビーム径に依存していることがわかる(図3および図4参照)。

これらの実験結果から、スリット像の輪郭のシャープさは投射レンズによる結像系の良さに、また、像分解能は一次イオンビーム径に依存することがわかった。さらに、制限視野像の観察によって二次イオン軌道の調整が可能となり、従来、勘に頼っていた軸調整操作が目で見ながら行うことができ、データの再現性および信頼性が飛躍的に向上することが明らかになった。

4.2 高質量分解能調整への適用

SIMSでの質量分解能は、すべての分析モードで基本とな

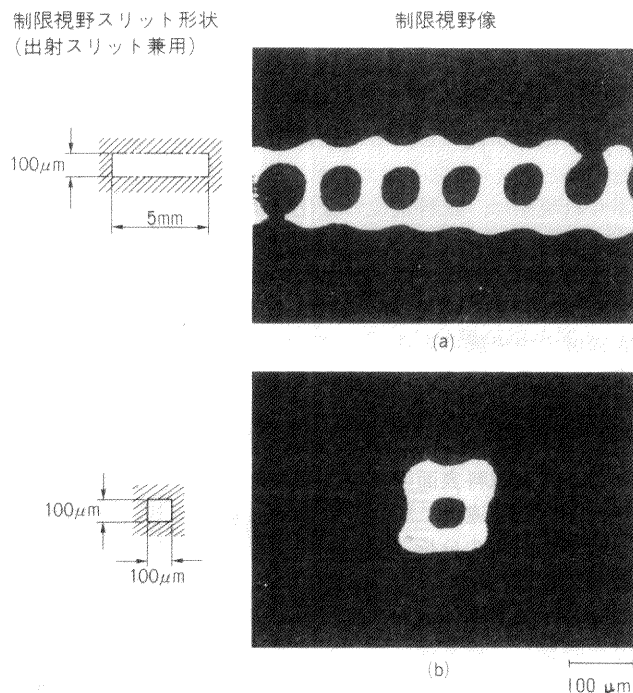


図4 制限視野法による出射スリット像

一次イオン種： O_2^+
エネルギー：12 keV
イオン電流：100 nA
ビーム径： $60\ \mu\text{m}$
走査領域： $1,000 \times 1,000\ \mu\text{m}^2$

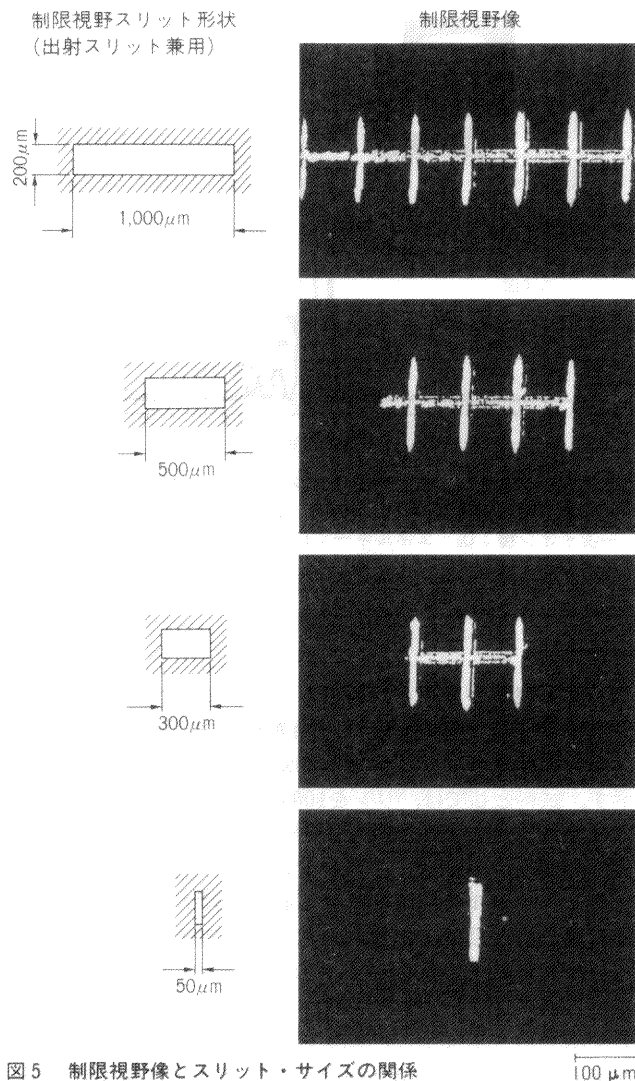


図5 制限視野像とスリット・サイズの関係

試料：銅メッシュ、線間隔： $100\ \mu\text{m}$
一次イオン種： O_2^+ 、エネルギー：12 keV
ビーム電流：100 nA、ビーム径： $5\ \mu\text{m}$
全走査領域： $1,000 \times 1,000\ \mu\text{m}^2$

る最も重要な要素の一つと言える。ここでは、高分解能調整に制限視野法を適用した場合の実験結果を示す。

一般に、質量分解能は、質量分析計の出射スリットに入射するビームの特性により、一義的に決まる。すなわち、出射スリット上でのビームサイズおよび出射角が、コレクタスリット上のビームサイズおよび有効なイオン強度を決定する。

制限視野法により、出射スリット像が走査領域の中央部にくるように調整して得た高分解能スペクトルとスリット像の一例を図6に示す。試料は、リンをイオン注入したシリコン・ウェーハであり、実験条件は、同図中に示したとおりである。同図から、分解能として50%谷で約7,000が得られており、 ^{31}P と $^{30}\text{Si}^1\text{H}$ がほぼ完全分離されていることがわかる。この技法では、分解能と像との対応はきわめてよ

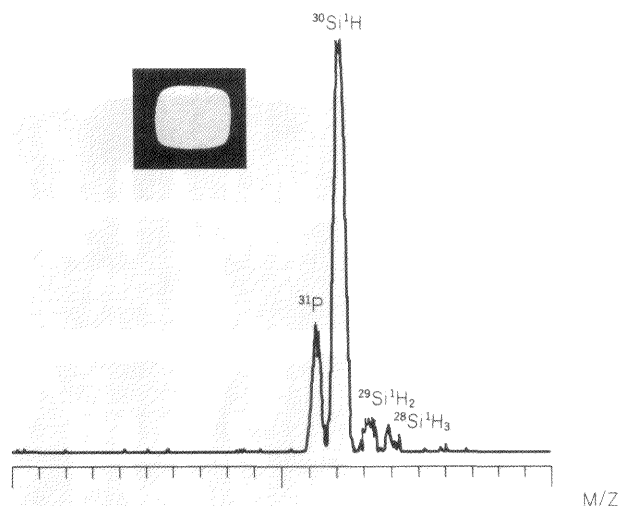


図6 リンをイオン注入したシリコン・ウェーハでの制限視野像と高分解能質量スペクトルの例

一次イオン種: O_2^+ エネルギー: 12 keV 電流: 100 nA
ビーム径: 60 μm

く、像を観察しながら出射スリットを限定することにより、再現性よく高分解能測定が可能である。

リンの深さ方向濃度分布を測定した結果の一例を図7に示す。試料としては、リンを100 keVで $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ だけイオン注入したシリコン・ウェーハを用いた。実験条件は、同図中に示したとおりである。同図には、測定時の質量スペクトルと制限視野像も合わせ示した。この場合、極微量分析が目的であり、一次イオン電流およびビーム径として、それぞれ500 nAおよび300 μm と大きく設定した。また出射スリットサイズも $200 \times 200 \mu m^2$ に保ち、分解能も必要限界近くまで下げ、感度を強調して測定した。リンの検出限界として、 $\sim 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ が得られていることがわかる。

4.3 試料表面電位の変化と制限視野像

帯電現象などにより、試料表面の電位がわずかに変化すると、二次イオン軌道は正規の軌道からずれる。そのため、質量分析計のエネルギースリット (β -スリット) を通過できるイオン量に変化し、測定結果に悪影響を与える。これは、測定者に間違った解析を強いる結果となり、SIMSの信頼性を著しく欠くことを意味する。ここでは、試料表面電位変化と制限視野像の関係について実験した結果の例を示す。

シリコンをイオン注入したガリウムヒ素ウェーハに対して、シリコンの深さ方向分析を試みた例を図8(a)および(b)に示す。検出イオン種としては $SiAs^+$ を用いたシリコンのドーザ量は $10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ である。実験条件は同図中に示した。(a)は、まず帯電のない導体試料上で、制限視野像によって二次イオン光学系を調整し、次に同一条件で実試料の測定を行った結果を示した。制限視野像から、信号取り込み領域が走査領域の中央部から著しくずれていることがわかる。一方、シリコンの深さ方向分布でも、低濃度領域に不自然なふくれが認められる。これは、高低抗試料に一次

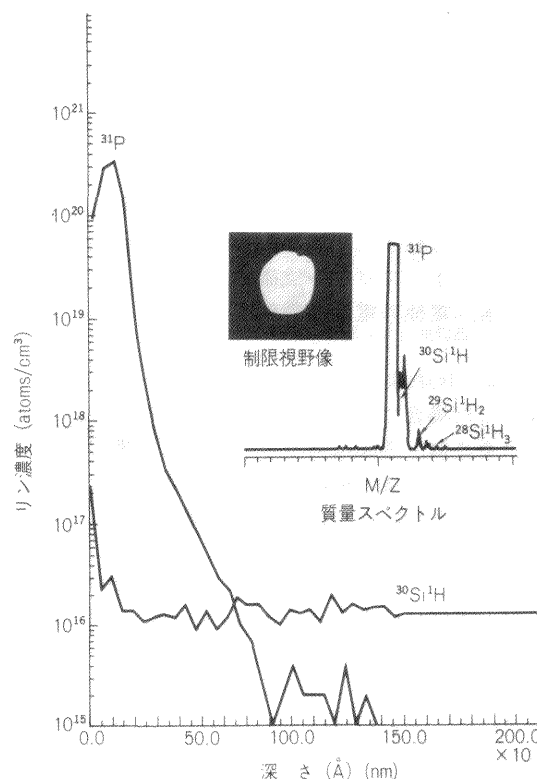


図7 リンをイオン注入したSiウェーハでのリンの深さ方向濃度分布の測定例

一次イオン種: Cs^+ エネルギー: 18 keV
ビーム電流: 500 nA, ビーム径: 300 μm
制限視野スリット: $200 \times 200 \mu m^2$

イオン電流が流入し、その結果、試料表面の電位が変化した結果と考えられる。すなわち、 $SiAs^+$ 強度の低濃度領域のふくれ現象は、試料電位の変化によって二次イオン取り込み領域が、クレータのエッジにかかってしまった結果であると言える。(b)は、同一試料に対して、他の条件を固定して制限視野像を利用し、実試料上で信号取り込み領域が走査領域の中央部に入るように、試料の上下を調整して再測定した結果を示す。この場合には、低濃度領域までの範囲で理論分布に近い値が得られていることがわかる。この例では、一つの象徴的な場合について示したが、従来法では、このような試料表面の電位変化をとらえる技法はなく、測定データを間違えて解析するおそれがあった。

絶縁物試料の分析でも、制限視野法は有効な技法として利用できる。制限視野法を利用して絶縁物試料の分析を行う場合、まず導体表面で制限視野像によって二次イオン軌道を調整し、最適条件を決定する。次に、絶縁物試料に移し、一次イオンビームを照射する。このままでは、帯電により、制限視野像は大きくずれ、観察できない。この状態で、エレクトロン・スプレー法の利用により、照射電子流を徐々に増加させて、帯電電荷の中和条件を制限視野像を観察しながら行う。このように、制限視野法を利用することにより、帯電状態を走査像として目で観察しながら最適

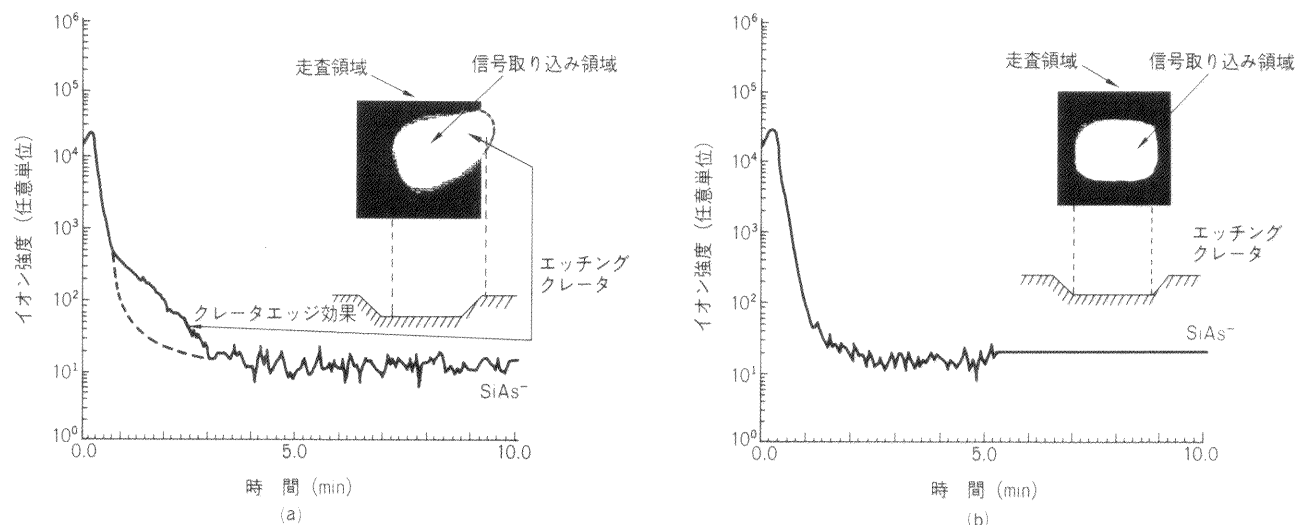


図8 制限視野像観察による信号取り込み領域のずれと深さ方向分布

試料： ^{29}Si をイオン注入したGaAs一次イオン種： Cs^+ ，エネルギー：18 keV，ビーム電流：500 nAビーム径：120 μm ，出射スリット：200 $\times$ 200 μm^2 検出イオン種： SiAs^-

条件を設定できるので、データの再現性および安定性が保証できる。

5. おわりに

SIMSでの高質量分解能化，高感度化，高信頼性など総合性能の向上を目的として，新しく全イオンモニタ技術を援用した制限視野法を開発した。以下に，制限視野法の評価結果および二，三の応用例について得られた結果を列挙する。

- (1) 制限視野法により，最適二次イオン軌道が直接走査像で観察でき，二次イオン光学軸の調整が，勘に頼ることなく完全かつ再現性よく得られることを見いだした。
- (2) 制限視野像の観察により，分析場所の位置決定と出射スリットの寸法を制限することによって，分析領域が特定できることを明らかにした。
- (3) 制限視野法を利用し，Si-P系試料での ^{31}P と $^{30}\text{Si}^1\text{H}$ の質量分離実験を行い，その結果，両者の分離が短時間かつ再現性よく得られることを見いだした。さらに，リンの検出

限界として，従来に比較して一けた以上向上することが明らかにした。

- (4) 高抵抗値を持つ試料および絶縁物試料での試料表面電位の変動が，直接，制限視野像として観察できるので，帯電防止用エレクトロン・スプレー法の調整が容易かつ再現性よくできるようになった。

参考文献

- 1) 田村一二三，石谷 亨，鹿又一郎：真空，19，8，280 (1976)
- 2) H. Tamura, T. Ishitani, I. Kanomata, K. Nakamura and Y. Nakajima: Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, pt. 1, 379 (1974)
- 3) K. D. Cummings, L. R. Harriott, G. C. Chi and F. W. Ostermayer Jr., SPIE 632, 93 (1986)

Topics

第34回 日本電子顕微鏡学会 シンポジウム開催さる

第34回シンポジウムは10月14日，15日の両日石川県文教会館で開催されま

した。学会の新しい展開を図るため，非生物分野では境界領域技術，生物分野では免疫電顕技術をテーマに企画されました。前者ではSIMSや電子線ホログラフィーによる新しいキャラクターゼーション手法，走査トンネル顕微鏡の新しい応用などの発展が注目され，後者では生体物質・反応の動的分析，細胞膜と細胞外基質などのテーマが注目されました。

瀬藤賞受賞講演では，基礎部門で受

賞した永谷 隆（日立計測エンジニアリング）斎藤尚武（日立那珂）が『電界放出電子銃を装備した高分解能走査電子顕微鏡の開発と実用化』と題して発表しました。応用生物部門では，仙台市民病院の山本敏行氏，応用非生物部門では，東京大生産技術研の市野瀬英喜氏，技術部門では明石ビームテクノロジーの酒井俊男氏からそれぞれ受賞講演がありました。

（永田文男 記）

Topics

第12回科学機器展 開催さる

去る11月8日から11日の4日間、インテックス大阪（大阪国際見本市会場）で「限りないイノベーション—科学技術の世界」をメインテーマに第12回科学機器展が開催された。

今回は、アメリカ・ミネソタ州、カナダ・オンタリオ州政府の海外直接出品をはじめ、出品社総数293社、出展小間数931小間と過去最大規模で最新の科学機器が一堂に展示実演された。

また、「テクノ大阪'89」と題して非破壊検査、フロン対策、環境保全、廃棄物処理と省エネルギーなど6種、9機器展示会が同時開催され、真に現代を反映した先端技術見本市となったのが特色である。

入場者の中では、アメリカ、中国、韓国、台湾をはじめ東南アジア諸国からの来場者が多く、総数も約4万人を数える盛況のうちに終了した。

いまや、研究開発は事業発展には不可欠であり、科学機器メーカーの担う

役割はますます増大している今日、各社とも精力的に新製品・新技術の展示紹介を展開した。

日立は、LC-MS分析計M-1000形、走査電子顕微鏡S-2400形、FT-NMR装置R-1500形、大形試料室装備分光光度計U-4000形に加えて、FT顕微分光システム、前処理機能付き全自動HPLCシステム等多数の新製品を展示して注目を集めた。また、並行して開催された『新技術・新製品説明会』では、顕微分光、全自動HPLCシステム、液クロ／質量分析等、4件の講演を行ない、会場は熱心な参加者で満員の盛況を呈した。（薬師神正毅 記）

第3回北京分析試験 学術報告会および 展覧会開催さる



北京展覧館で10月26日から11月1日までの7日間、第3回北京分析試験展覧会が開催された。本会は隔年に開催される中国最大の展示会であり、世界各国90社から最新の分析機器が出品され約4万人が入場した。日立グループは、第1回から一貫して「中国の現代化に貢献する日立の先進技術」をテーマに電子顕微鏡、紫外可視分光、蛍光、液体クロマトなどの新製品を多数展示し注目を集めた。また、展示会に併設された技術交流会では、これら分析機器の特長、応用例などを報告する機会を得たが会場は満員の盛況であり、日立製品に対する人気の高さを裏付けた。

学術報告会は10月27日から4日間、北京SCIENCE HALLで行われた。研究発表は電子顕微鏡、クロマト分析、スペクトロスコピー、質量分析など六つのセッションに分かれており、合計500余件について熱心な討論が交わされた。本イベントも国際学会を指向したものであり、日立からは電子顕微鏡、液体クロマトなど最新の研究成果4件を発表し、各国研究者との交流を深めた。

次回は1991年秋に開催予定である旨、主催者側から発表があった。

（近藤凱昭 記）

日製産業株式會社

本社 電話 東京(03) 504-7211
筑波支店 電話 上浦(0298)23-7391
千葉営業所 電話 千葉(0472)47-4151
北陸営業所 電話 富山(0764)24-3386
京都営業所 電話 京都(075)241-1591
岡山営業所 電話 倉敷(0864)25-1316
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311

札幌支店 電話 札幌(011)221-7241
北関東営業所 電話 大宮(048)653-2341
横浜支店 電話 横浜(045)671-5421
豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5191
大阪支店 電話 大阪(06) 366-2551
広島支店 電話 広島(082)221-4514

仙台支店 電話 仙台(022)264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0081
新潟営業所 電話 新潟(025)241-3011
名古屋支店 電話 名古屋(052)583-5841
四国営業所 電話 高松(0878)62-3391
九州支店 電話 福岡(092)721-3501

<編集後記>

今回は、ppm以下の高感度を有する分析法として、二次イオン質量分析法(SIMS)を取り上げました。巻頭言は、SIMS研究の第一人者である岡野博士にご執筆いただきました。報文では、隕石および化石骨の同位体分析に関して、西村博士、植田博士ならびに岡野博士、有機材料分析への新しい試みとして、関博士、さらに、実用的な観点から、合金めっき鋼板分析に関して、広瀬博士ならびに甲田博士にそれぞれご執筆いただきました。日立関連では、IMA-3000形新製品における特徴技術の一部をご紹介させていただきました。ご執筆いただきました先生方に、厚くお礼申し上げます。

- 日立科学機器による報文のご投稿を歓迎いたします。
- 本ニュースに関するお問い合わせは、下記へ、または、日製産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。
- 日立計測エンジニアリング株式会社
テクノリサーチセンター
〒312 茨城県勝田市市毛882番地
電話 勝田(0292)73-2111(代)
- 日製産業株式会社
科学機器営業本部 企画開発部
〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03)504-7195(ダイヤルイン)
FAX (03)504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
JAN./FEB. 1990 VOL.33 NO.1

発行 平成2年1月4日(年6回発行)
発行人 塚田勝男
編集人 永谷 隆
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部
科学機器部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)214-3123(直通)
印刷所 日立印刷株式会社