

日本鋼管(株)中央研究所
*理化学研究所

橋本 哲、道井 敏、寺坂 正二
*岩木 正哉

1. 緒言

近年、鉄鋼材料の開発においては、不純物元素量をできる限り低減するとともに、微量元素を添加して材質の向上を図るなど、微量元素の制御が重要になってきている。イオンマイクロアナライザー(IMA)は検出感度が高く、これら元素の挙動を明らかにする上で、有力な表面分析手段である。^{(1),(2)}

一般に、IMAを用いた分析では、2次イオン収率(入射した1次イオン数に対する2次イオン数の割合)が、結合状態など多くの因子によって変化し、補正計算による定量化が困難である。このため、検量線による定量分析が広く行われている。^{(3),(4)}しかし、鉄鋼材料では、均一で、かつ、ppm程度の濃度まで制御された標準試料が少ないことから、IMAによる鋼中微量元素の定量的な分析はあまり行われていない。

そこで、低濃度領域の標準試料をイオン注入法で作製し、IMAの定量分析法を検討した。イオン注入は、150KeV程度のエネルギーでイオンを基板に打ち込む方法で、注入された元素は深さに対してガウス分布となる。さらに、

- (1) 各種の元素を注入できる。
- (2) 広い面積にわたり、注入元素が均一に分布する。
- (3) 注入された元素の純度が高い。
- (4) 低濃度領域の濃度制御ができる。

などの特徴があり、検量線の標準試料作成法として、十分な条件を備えている。⁽⁵⁾

2. イオン注入試料を用いた定量分析法

IMAで測定される2次イオン強度(I_s)は、(2.1)式で表現できる。

$$I_s = k \cdot Y \cdot n \cdot I_p \quad (2.1)$$

ここで、 I_p は1次イオン強度(I_p)、 n は原子数、 Y は2次イオン収率、そして k が装置定数である。

イオン注入試料において、深さ(Z)で測定された2次イオン強度($I(Z)$)は、2次イオン収率が一定とすると、(2.2)式で表わされ、原子数($n(Z)$)に比例する。

$$I(Z) = K \cdot n(Z) \quad (2.2)$$

一方、注入量(D)は、注入イオンの最大飛程(R_M)内にある全注入元素量に等しく、(2.3)式で表わされる。

$$D = \int_0^{R_M} n(Z) dZ \quad (2.3)$$

最大飛程内で測定された全2次イオン強度を(I_T)とすると、(2.3)式より、

$$n(Z) = (D/I_T) \cdot I(Z) \quad (2.4)$$

を得る。この(2.4)式がイオン注入試料を用いた場合の検量線を与える。

3. 実験方法

3.1 イオン注入

Jhonson & Mathey社製純鉄(99.995%)を鏡面研磨して、基板とし、H, B, C, O, P,

Al, Si, Cr, Mn, Zn, Zrの各元素を150kVの加速電圧でイオン注入した。その注入量は、 1×10^{13} から 5×10^{16} (個/cm²)である。

3.2 検量線の作成

CAMECA社製IMA(IMS-3F)を用いて、各元素をイオン注入した試料の深さ方向分析を行い、(2.4)式より検量線を作成した。その実験条件を表-1に示す。1次イオンとして、O₂⁺あるいは、C_s⁺を用いた。O₂⁺の場合は、正の単原子イオンを、C_s⁺の場合は負の単原子イオンを2次イオンとしてそれぞれ測定した。

また、2次イオン強度は、それぞれ、表-1に示すイオンで規格化した。スパッタ深さは表面粗さ計(SLOAN社製DEKTA K)で測定した。

Table.1 Experimental conditions

Implanted element	H	B	C		O	P	
Primary ion	C _s ⁺	O ₂ ⁺	C _s ⁺	O ₂ ⁺	C _s ⁺	C _s ⁺	O ₂ ⁺
Accelerating voltage(kV)	10	125	10	125	10	10	125
Secondary ion	¹ H ⁻	¹¹ B ⁺	¹² C ⁻	¹² C ⁺	¹⁶ O ⁻	³¹ P ⁻	³¹ P ⁺
Normalization	Fe ⁻	Fe ⁺	Fe ⁻	Fe ⁺	Fe ⁻	Fe ⁻	Fe ⁺

Implanted element	Al	Si	Cr	Mn	Zn	Zr
Primary ion	O ₂ ⁺	O ₂ ⁺	O ₂ ⁺	O ₂ ⁺	O ₂ ⁺	O ₂ ⁺
Accelerating voltage(kV)	125	125	125	125	125	125
Secondary ion	²⁷ Al ⁺	²⁸ Si ⁺	⁵² Cr ⁺	⁵⁵ Mn ⁺	⁶⁴ Zn ⁺	⁹⁰ Zr ⁺
Normalization	Fe ⁺	Fe ⁺	Fe ⁺	Fe ⁺	Fe ⁺	Fe ⁺

3. 結果および考察

O₂⁺1次イオンを用いたB, C, Mn, Zrの深さ方向分析結果を図-1に示す。縦軸に濃度を、横軸に深さをそれぞれ示した。^{注1)}

B, Cの分布は、ガウス状で、そのピーク深さは、約0.2 μmであった。一方、質量数の大きなMn, Zrではピーク深さが浅く、その分布も深さ方向になだらかに減少しており、ガウス分布からずれた形状を

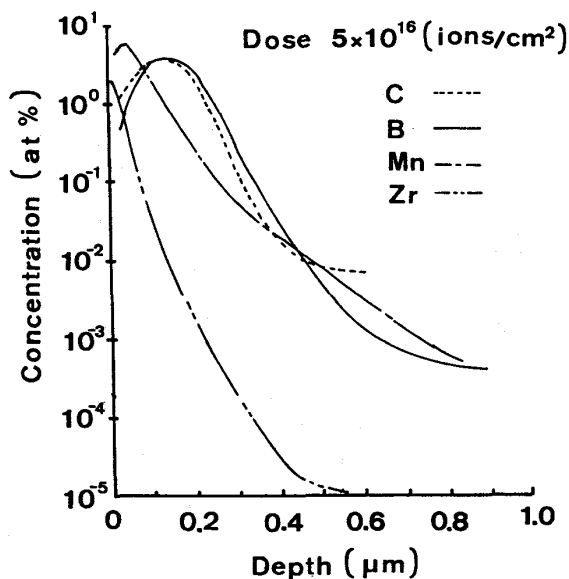


Fig.1 Depth profiles of ion-implanted C, B, Mn and Zr (primary ion : O₂⁺)

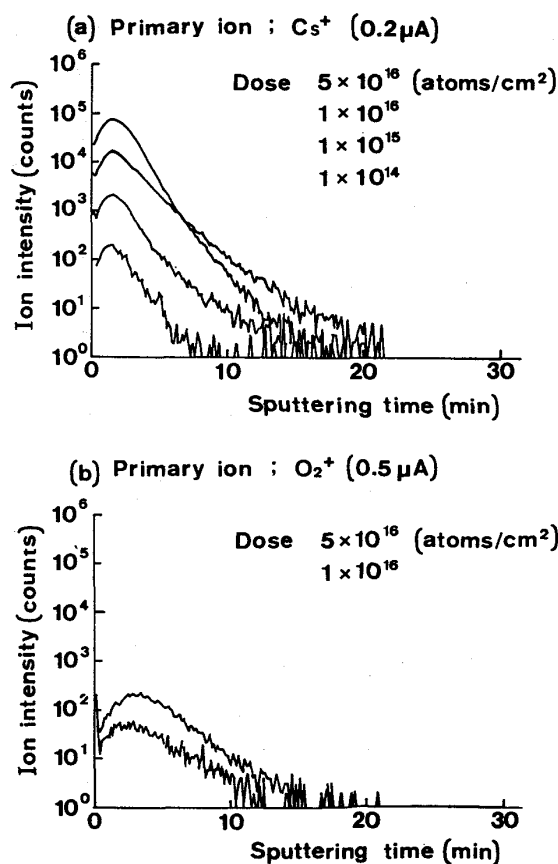


Fig.2 Depth profiles of ion-implanted P (a) primary ion : O₂⁺ (b) primary ion : C_s⁺

示した。(6)(7)

図-2に、 O_2^+ 1次イオンと C_s^+ 1次イオンをそれぞれ用いた場合のPの深さ方向分析結果を示す。 C_s^+ 1次イオンでは、 O_2^+ 1次イオンに比較して、得られる2次イオン強度が高く、その検出限界は著しく向上する。Pの分布はC、Bと同様ガウス状を示し、2次イオン強度も注入量に対応する。

図-3に、 C_s^+ 1次イオンを用いた場合のHの深さ方向分析結果を示す。そのピーク深さは0.1 μm と浅く、注入されたHの飛程は短い。

深さ方向分析結果から、(2.4)式を用いて、2次イオン強度と濃度に関する検量線を作成した。1次イオンとして O_2^+ を用いた場合を図-4に、 C_s^+ を用いた場合を図-5にそれぞれ示す。各検量線の傾きは1となり、濃度に2次イオン強度が比例することが見出される。

O_2^+ を1次イオンビームとして得られた検量線は、NBSなどの低合金鋼標準試料を用いて得られた結果⁽³⁾とほぼ同様な傾向を示す。ここでは、イオン注入試料を用いることで検量線の範囲が100 ppm以下の低濃度領域まで拡大されている。

図-4で、C、Pなど右に位置する検量線は、元素の2次イオン収率が低く、Al、Mnなど左側に位置するもののそれは高いことを示す。2次イオン収率は、

$$C, P < Zn < B < Zr < Mn, Si < Al$$

となり、これは、Stormsら⁽⁸⁾による2次イオン収率と同様の傾向で、検量線の濃度領域全体にわたって、マトリックス効果の影響が少ないことを示唆している。

図-5の C_s^+ 1次イオンによる検量線の場合も同様で、各元素の2次イオン収率は、

$$P < H < C < O$$

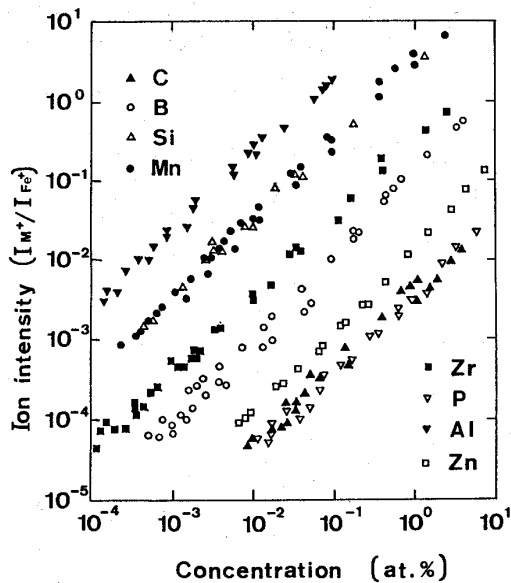


Fig. 4 Calibration curves of concentration vs. ion intensity (primary ion : O_2^+)

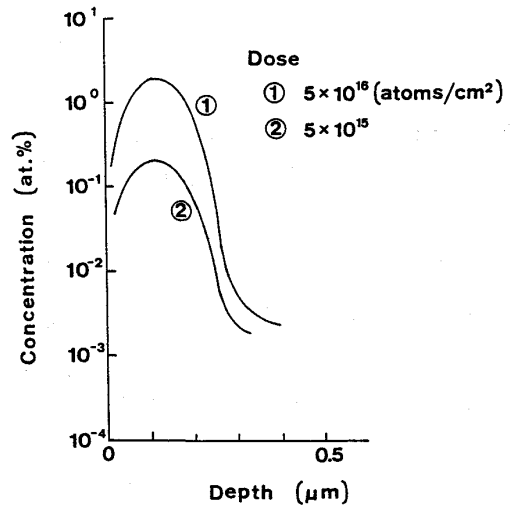


Fig. 3 Depth profiles of ion-implanted H (primary ion : C_s^+)

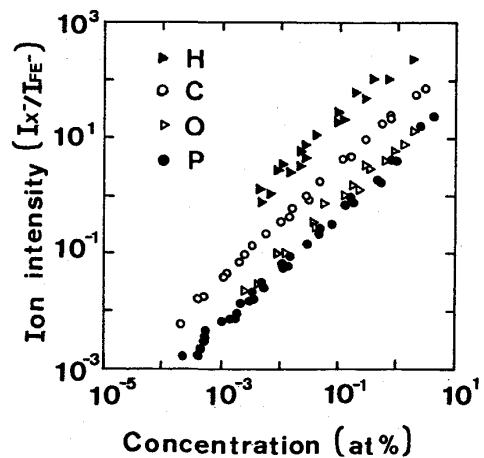


Fig. 5 Calibration curves of concentration vs. ion intensity (primary ion : C_s^+)

となり、これも Storms⁽⁸⁾による2次イオン収率と同様の傾向を示す。1次イオンとして C_S^+ を用いると、図-2で示したように、P, Cを高い感度で分析することができる。またO, Hについても検量線を得ることが可能となった。

表-2に、各元素の検出限界を示す。^{注2)}NBS標準試料などでは、元素によっては析出物として存在すること、微量元素の濃度が充分制御されていないことなど、検量線を作成するうえで、必ずしも適当でない場合がある。

イオン注入法には、前述した利点があり、低濃度領域でも、信頼性の高い検量線が得られるものと考えられる。

C_S^+ を1次イオンとして用いると、Pで1ppma, Cで0.2ppmaなど O_2^+ の場合に比較して、検出限界が向上しており鋼中に偏析したこれら微量元素を定量的に分析する可能性を示唆するものと思われる。

Table.2 Detection limits for elements (ppma)

Primary ion	O_2^+	C_S^+
Secondary ion	M^+	X^-
H	—	50
B	5	—
C	100	0.2
O	—	50
P	100	1
Al	0.02	—
Si	0.2	—
Cr	0.2	—
Mn	0.2	—
Zn	25	—
Zr	1	—

4. 結 言

純鉄中に各種元素(H, C, B, O, Al, Si, Cr, Mn, Zn, Zr)をイオン注入して標準試料を作成し、IMAで分析した結果、%程度からppm程度までの広い範囲にわたる検量線を得た。また、1次イオンとして、 C_S^+ を用いることで、C, P, O, Hの高感度な分析が可能となった。

参考文献

- (1) 橋本哲、道井敏、寺坂正二、高橋和秀、岩木正哉：アイオニクス 113 (1985) 11
- (2) 橋本哲、道井敏、高橋和秀、寺坂正二、岩木正哉：学振マイクロビームアナリシス第141委員会第44回研究会資料 (1985) 41
- (3) 角山浩三、大橋善治、鈴木敏子：川崎製鉄技報 7 (1980) 1
- (4) 鹿又一郎、田村一二三、土井紘：日立評論 57 (1975) 267
- (5) 岩木正哉：アイオニクス 79 (1982) 1
- (6) M. Iwaki, S. Namba, K. Yoshida, and N. Soda: J. Vac. Sci. Technol 15 (1978) 1089
- (7) 岩木正哉：触媒 24 (1982) 357
- (8) K. A. Storms, K. F. Brown, and J. D. Stehn: Anal. Chem. 49 (1977) 2023
- (9) G. H. Morrison: "Secondary Ion Mass Spectrometry" Springer Verlag (1982) 106

注1) 作成した検量線を用いて、2次イオン強度を原子濃度に換算した。

注2) 下記条件下で求めた、注入元素の深さ方向分布曲線の下限を検出限界とした。

O_2^+ : 加速電圧 12.5 kV 1次イオン電流量 0.5 μ A

C_S^+ : 加速電圧 10 kV 1次イオン電流量 0.2 μ A

ラスタ範囲はいずれも250 μ m \times 250 μ m