

- 82) R. Neirincks, F. Adams, J. Hoste, *Anal. Chim. Acta*, **48**, 1 (1969).
- 83) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 16 (1986), (東京大学出版会).
- 84) T. T. Bykhovtsova, I. A. Tserkovnitskaya, *Zh. Anal. Khim.*, **32**, 745 (1977).
- 85) H. Arend, J. Novak, *Talanta*, **10**, 116 (1963).
- 86) G. F. Larson, V. A. Fassel, R. K. Winge, R. N. Kniseley, *Apply. Spectrosc.*, **30**, 384 (1976).
- 87) 山内俊吉監修, “ファインセラミックス新素材”, 無機材質研究所, 科学技術広報財団編, p. 154 (1985), (日刊工業新聞社).
- 88) L. F. Kravchenko, *Zavod. Lab.*, **35**, 681 (1969).
- 89) B. R. Vengsarkar, I. J. Machado, S. K. Malhotra, *Talanta*, **22**, 903 (1975).
- 90) O. Glemser, H. Haeseler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **279**, 141 (1955).
- 91) 柳田博明編著, “ファインセラミックス”, p. 46 (1982), (オーム社).
- 92) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 217 (1986), (東京大学出版会).
- 93) O. I. Popova, *Zh. Anal. Khim.*, **30**, 514 (1975).
- 94) J. Whitehead, “Kirk-Othmer Encycropedia of Chemical Technology”, Volume 23, p. 131 (1983), (John Wiley and Sons, New York).
- 95) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 250 (1986), (東京大学出版会).
- 96) 曾我直弘著, “初級セラミックス学”, p. 208 (1981), (アグネ).
- 97) 堀 茂徳, 田井英男, *金属*, **54**(10), 6 (1984).
- 98) BS 5600: Part 4: section 4.2, “Determination of insoluble (free) carbon”, British Standards Institution, London (1979).
- 99) L. I. Mikhailichenko, V. K. Markov, A. S. Dolbov, T. V. Rudakova, V. G. Kossykh, *Zavod. Lab.*, **39**, 13 (1973).
- 100) E. M. Clark, R. D. Sacks, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 471 (1980).
- 101) R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, H. Nielsen, “Kirk-Othmer Encycropedia of Chemical Technology”, Volume 24, p. 881 (1983), (John Wiley and Sons, New York).

## 第2編 二次イオン質量分析法に関する研究

## 第1章 二次イオン質量分析法によるセラミックスの分析 (総論)

### 1. 1 緒 言

二次イオン質量分析法 (SIMS) は最も高感度な機器分析手法のひとつとして、主に固体試料の元素分析に用いられている。イオン源から発生したイオンビーム (一次イオンビーム) で試料を衝撃し、スパッタリング現象によって表面から発生する正負のイオン (二次イオン) を質量分析する手法で、HerzogとViehöckによって基本構想が示され、CastaingとSlodzian, Liebl, 田村らによって装置の開発がなされ、1960年代後半に実用的な装置として完成した<sup>1) 4)</sup>。以来、主に半導体分野を中心に活用されている。質量分析であることから、水素からウランまで全元素の分析が同位体をも含め高感度 (ppb ~ ppm, 元素により異なる) で、しかも4~5桁の広いダイナミックレンジでもって行うことができる。二次イオンの情報深さは数nmであり、試料最表面層の分析が可能である。また、位置空間分解能1  $\mu\text{m}$ で局所分析ができ、一次イオンによるスパッタリングを伴うことから、深さ方向に数nmの分解能で三次元分析ができるという他の手法にはみられないユニークな特長を有している。さらに、試料の元素分析以外にも、特定の元素について試料中での分布を観察できるイオン顕微鏡としての機能も備えており、極めて多くの有用な物質情報を得ることができる<sup>5) 9)</sup>。

セラミックス中には軽元素から重元素まで様々な元素が、マトリックスである主成分から微量の不純物レベルに至るまで広範囲の濃度範囲にわたって含まれている<sup>10)</sup>。原料中に含まれる不純物や製造工程において混入した不純物は製品の機械的強度、電気的特性、熱的特性等に著しい影響を及ぼす<sup>11)</sup>。また、焼結の際に添加される焼結助剤は、マトリックス成分や不純物との化学的な反応や粒界層における物質の移動あるいは拡散において重要な役割を果たす<sup>12)</sup>。そのため、試料全体の平均組成を求めるバルク分析もさることながら、試料をそのままの形態で、表面あるいは局所を分析することも極めて重要である<sup>13)</sup>。その際要求されるのは、広範な濃度範囲のあらゆる元素を高感度で、しかも微小領域の測定ができるという特質であり、SIMSはこの要求を満たすことのできる数少ない分析法であるといえよう<sup>14)</sup>。

## 1. 2 装 置

1960年代の終わり頃から各社によりSIMS装置が市販されている。現在市販されている装置は、二次イオン像の結像方式に関して、走査型と投影型の2つに大別することができる。前者では一次イオンをCRTの電子ビームと同期して走査し、特定の二次イオン強度を二次イオン像の映像信号として利用して、二次イオン像をCRT上の輝点として得る。後者では特定の二次イオンを投射レンズ系に導いて位置分解し、二次イオン像をチャンネルプレート/蛍光板上の輝点として得る。図 1.1と図 1.2にそれぞれ代表的な走査型および投影型SIMS装置の構成を示す。また、二次イオンの質量分離方式に関しては、セクタ型、四重極型、飛行時間型の3つに分類することができる。いずれの方式の装置であれ、機能的には、装置全体を一次イオン照射系、二次イオン光学系、検出系の大きく3つの部分に分けることができる。以下に、3つの部分について概説する。

1. 2. 1 一次イオン照射系 一次イオン照射系はイオン源、一次イオン純化用マスフィルタ、一次イオン加速部などから構成されている。

イオン源としては、高輝度な点源で安定に長時間動作することが求められ、デュオプラズマトロンイオン源 ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^-$  など)、表面電離型イオン源 ( $\text{Cs}^+$  など)、電界放出型液体金属イオン源 ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{In}^+$  など) などが実用化されている。興味深いことに、 $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}^-$  などの希ガスや電気陰性度の高い一次イオンを照射したときに二次イオン収率 (照射する一次イオンの数/検出される二次イオンの数) の低い元素は、 $\text{Cs}^+$  照射の場合には逆に高くなる (但し、この場合は負の二次イオンを検出する)。従って、デュオプラズマトロンイオン源と表面電離型イオン源を併設して測定元素により使い分けることにより、あらゆる元素についての高感度分析が可能となる。電界放出型液体金属イオン源では、数十nmの微細束一次イオンビームを得ることができ<sup>15)</sup>、一次イオンのビームスポット径により二次イオン像の解像度が決まる走査型装置においては、サブミクロン以下の微小領域の分析に不可欠である。

一次イオン純化用マスフィルタは、イオン源から発生した目的とする照射イオン以外の種々のイオン種を分離して、目的の一次イオン種だけを取り出して試料に照射するために用いられる。

一次イオン加速部はイオン源から一次イオンを引き出し、最大20 keV程度に加速し、収束レンズ系によって収束して試料に照射する。照射する一次イオンビームの試料上の

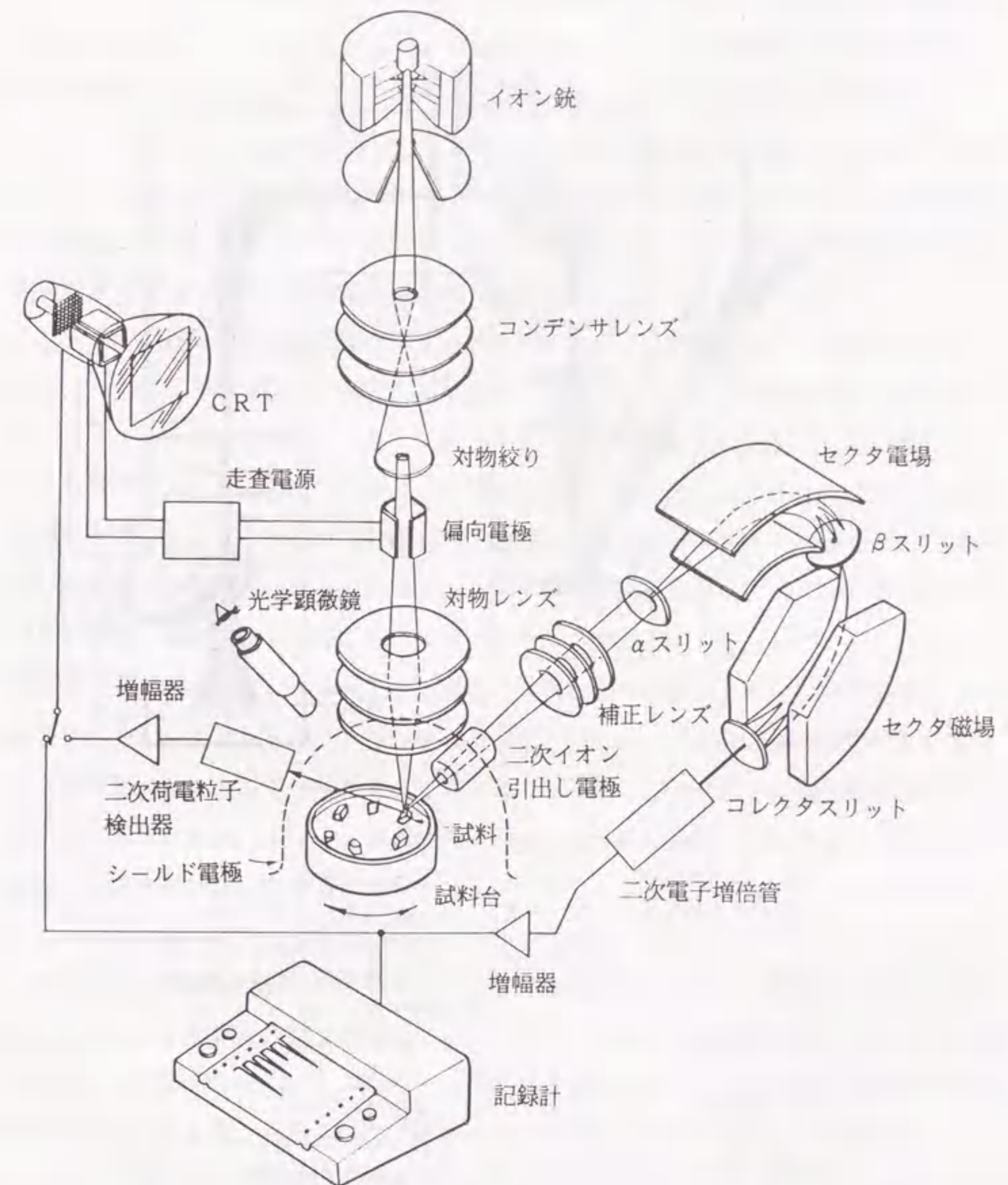
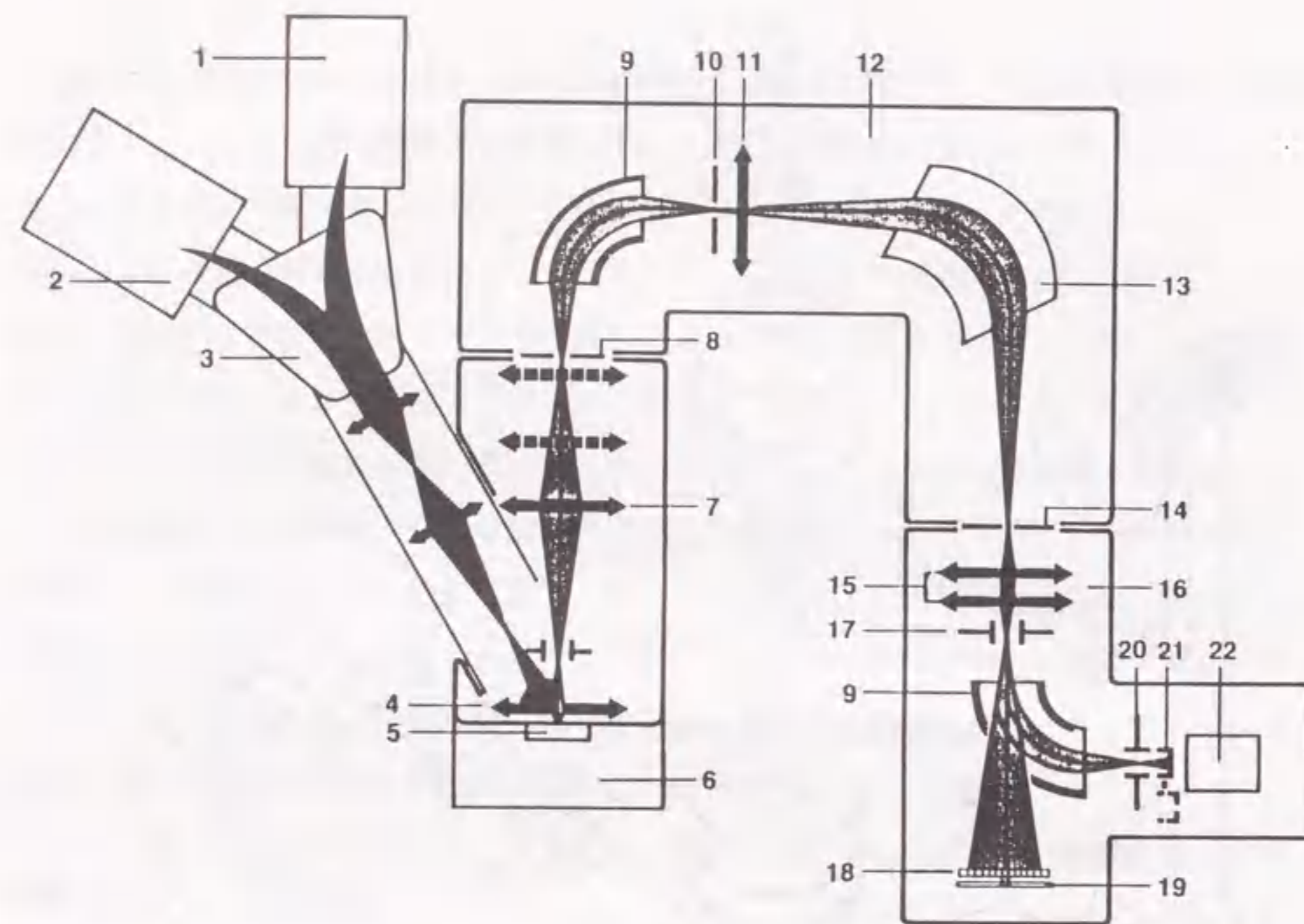


図 1.1 走査型SIMS装置の構成 (日立製 IMA-2, 同製品カタログより)



- |                 |               |
|-----------------|---------------|
| 1デュオプラズマトロンイオン源 | 12スペクトロメーター   |
| 2セシウムイオン源       | 13セクタ磁場       |
| 3一次イオン純化用マスフィルタ | 14出口スリット      |
| 4イマーションレンズ      | 15プロジェクションレンズ |
| 5試料             | 16二次イオン表示・検出系 |
| 6試料室            | 17デフレクター      |
| 7トランスファーレンズ     | 18チャンネルプレート   |
| 8入口スリット         | 19蛍光板         |
| 9セクタ電場          | 20デフレクター      |
| 10エネルギーリット      | 21ファラデーカップ    |
| 11スペクトロメーターレンズ  | 22二次電子増倍管     |

図 1.2 投影型SIMS装置の構成 (Cameca製IMS-3F, 同製品カタログより)

スポット径は、イオン源の大きさと共に、この収束レンズ系によって決まる。試料近傍には、必要に応じて一次イオンビームを試料上でラスタスキャンするための偏向電極が設置されている。一次イオンビームのラスタスキャンは、半導体試料などの深さ方向分析において、深さ方向の分析精度を向上させるために有効な手段である。

1. 2. 2 二次イオン光学系 二次イオン光学系は主として一次イオン照射によって試料から放出される二次イオンを引き出す二次イオン引出し電極と二次イオンを質量分離する質量分析計から構成される。

二次イオン引出し電極は試料ホルダーとの間に形成した電界によって試料から放出された二次イオンを引き出す。通常、接地された二次イオン引出し電極に対して、検出する二次イオンの極性に対応して正または負の電圧が試料台に印加される。この電圧をサンプルバイアス電圧と呼び、二次イオン引出し電圧あるいは二次イオン加速電圧に相当するものである。セクタ型あるいは飛行時間型の質量分析計を備えた装置では、四重極型の質量分析計を備えた装置に比べて、二次イオンの引き出しのために高い電位勾配が必要のため、印加される電圧もまた大きい。サンプルバイアス電圧はチャージアップと極めて深い関連がある。チャージアップは、荷電粒子が絶縁性試料に照射されたときに試料上に生じる帯電現象のことで、チャージアップによって試料表面の電位が変化すると二次イオンのエネルギー分布もまた変化し、最終的に二次イオンの検出効率が変わる。それゆえ、サンプルバイアス電圧を調整することによってチャージアップの補正を実現することができる (第7章参照)。チャージアップについては 1.4.1において詳しく述べる。

二次イオン引出し電極によって引き込まれ、加速された二次イオンはレンズ系を経て質量分析計に入射する。投影型装置においては、二次イオン像の解像度はこのレンズ系 (投射レンズ系) の性能によって決まる。質量分析計にはセクタ型、四重極型、飛行時間型の3方式があり、質量分解能、調整の容易さとコンパクト性、高質量域の測定にそれぞれの利点を有している。セクタ型の電場と磁場をもつ二重収束型質量分析計では、 $M/\Delta M$  10000にも及ぶ質量分解能が得られるため、複雑なマトリックスにおけるスペクトル妨害の検証に有用である。

1. 2. 3 検出系 検出系は主として二次イオンの信号を電気信号として検出する検出器と数値やグラフあるいは像として記録するための演算を行い、結果を表示するデータ処理部などから構成される。

検出器としては、ファラデーカップや二次電子増倍管が二次イオン信号強度の検出に、CRT（走査型装置）またはチャンネルプレート／蛍光板（投影型装置）が二次イオン像の検出に用いられている。最近では、蛍光板に代わるものとして位置検出器を設置して二次イオン信号を直接コンピュータに取り込み、二次元の平面表示のみならず深さ方向を加えた三次元の元素濃度分布の表示等の高度な画像処理が行われている<sup>16, 17)</sup>。最近の投影型装置ではオプションとして走査型機能を付加し、液体金属イオン源を併用することによって、サブミクロン以下の微小領域における高解像度の二次イオン像が高感度で得られるようになり、精緻な半導体デバイスの解析に威力を発揮している。

### 1. 3 応用研究の現状

実用的な装置が市販されてほぼ20年になるが、SIMSの活躍の場は何と言っても半導体プロセス評価である<sup>18, 19)</sup>。すなわち、高感度で、しかも微小領域の三次元分析ができるというSIMSの特長を最大限に活用した分析対象は半導体デバイスであり、その表面や界面の不純物あるいは汚染物の分析（表面分析）、特定部位の欠陥を引き起こす原因となる物質の同定（局所分析）あるいは熱拡散やイオン注入によって生じる各種の元素の分布プロファイルの測定（深さ方向分析）等に用いられている。特に、深さ方向分析はSIMSの独壇場と言っても過言ではない<sup>20)</sup>。近年のエレクトロニクス産業の著しい発展に伴って、SIMS分析に対する要求はますます高度化し、より高感度な、より微小な部分を対象とした、また、より分解能の良い深さ方向の分析が求められている。これに対応するために、数十nmのスポット径の極微細束一次イオンビームを発生する液体金属イオン源や高度な画像処理システムなどが開発され、さらに高度の半導体プロセス評価が可能となっている<sup>21)</sup>。これはまた、さらに高機能の半導体デバイスの開発を促す要因となる。このように、SIMSの装置的な進歩はエレクトロニクス産業の発展と相互に強く関連している。

他方、半導体分野以外にもSIMSの応用研究は初期の頃から盛んに行われてきている。鉄鋼、非鉄金属、各種触媒、ガラス、核・原子力材料などの工業材料をはじめ、地学試料、生物試料等その応用は広範囲にわたっている<sup>22)</sup>。試料形態は固体に限らず、酸やアルコール類中に分散させたりあるいは蒸発乾固させたりすることによって粉体あるいは液体試料への適用も可能である<sup>23, 24)</sup>。特に後者の方法は後述するようにSIMSにおけ

る深刻な問題のひとつであるマトリックス効果の補正のために測定試料と同じマトリックスの標準試料を作成するのに有効である。

分解操作なしで固体試料をそのままの形態で、バルクは元より、表面や界面の局所についても高感度で分析できるというSIMSの特長は、特に難分解性のセラミックスの分析に対して好適である。また、SIMSは蛍光X線分析法やX線微小領域分析法（EPMA）などの方法では感度不足な軽元素に対しても十分な感度を有するため、多種の元素を含むセラミックス試料の不純物分析にとっても好都合である。しかしながら、セラミックスに関しては、一部の触媒<sup>25, 26)</sup>やガラス<sup>27)</sup>および薄膜<sup>28-30)</sup>に対しての適用例はみられるものの、いわゆるファインセラミックスについてのSIMSによる不純物分析の適用例はほとんど見当たらない<sup>31, 32)</sup>。

### 1. 4 セラミックスの分析に適用する際の問題点

SIMSはプローブとしてイオンを用いるため、電気伝導性に乏しい試料に対しては入射イオンと物質表面との相互作用によってチャージアップと呼ばれる帯電現象が生じ、測定の障害となる<sup>33-35)</sup>。また、入射イオンと試料の構成元素および雰囲気中の残留ガスとの反応により、多種多様な二次イオンが生成して複雑なマススペクトルを与える。注目するスペクトルに対する他のイオン種による妨害は一般にスペクトル妨害と呼ばれ、試料中に含まれる元素の種類が多いほど深刻となる<sup>36, 37)</sup>。SIMSをセラミックスの分析に適用するにあたっては、チャージアップとスペクトル妨害についての配慮が不可欠である。以下に、その原因と弊害および対策について概説する。

1. 4. 1 チャージアップ チャージアップは、一次イオンによってもたらされる電荷と試料表面から発生する二次電子と試料の電気抵抗の3者の間の複雑な相互作用によって生じる。チャージアップによる影響を表1.1<sup>38)</sup>にまとめて示す。最も深刻な弊害は二次イオン信号強度の極端な減少で、満足な感度で安定な測定が行えないことである。シリコンなどは一般的には半導体として分類されているが、SIMS測定にとっては障害とはならない程度の導電性を有している。半導体、金属試料以外の非導電性あるいは絶縁性試料を測定対象とする際には常にチャージアップを考慮しなければならない。

酸化アルミニウムに代表されるように、有用なセラミックスの多くは絶縁物であるので、SIMSの適用にあたってはチャージアップ対策が必要である。チャージアップ対策の

表 1.1 チャージアップによる影響<sup>3,8)</sup>

影 響	説 明
測定における影響 信号の不安定化 ピークのブロード化と信号強度の減少 ピークのシフト 異なるエネルギー分布をもつピーク比が変化する	チャージの局在 二次イオンの軌道の障害（ビームの焦点のずれ） 二次イオンの平均エネルギーの表面電位による変化 (a) イオン種による二次イオンエネルギー分布幅の違い（原子イオン—広い、分子イオン—狭い）のために、表面電位の変化に従って、分子イオンは原子イオンよりも速やかにエネルギーウインドウ・から外れる。 (b) 試料表面近傍のポテンシャル障壁が高エネルギーの（原子）イオンを選別し、排除する。 二次イオンエネルギー分布がシフトし、設定されたエネルギーウインドウから外れる。 試料表面近傍のポテンシャル障壁がイオンをはね返す。
信号強度の極端な減少	
試料中における影響 元々の元素分布が変化する	イオン衝撃や電子衝撃によって誘起されるイオンの移動

・検出する二次イオンのエネルギー幅

基本的な考え方として、チャージアップが起こらないように如何に防止するか、または、起こったチャージアップを如何に補正するか、という2つの立場からのアプローチがあり、それぞれ試料的な対策と装置的な対策に大別することができる。前者の例として、試料表面に導電処理を施して蓄積する電荷を試料台を通して逃がす方法<sup>3,9)</sup>や粉末試料については導電性粉末と混合して導電性を付与する方法<sup>40, 41)</sup>、後者の例として、電子線照射により試料表面に蓄積する電荷の中和を図る方法<sup>42, 44)</sup>、一次イオンとして負イオン<sup>45)</sup>あるいは中性粒子を用いる方法<sup>46)</sup>、サンプルバイアス電圧をシフトあるいはその極性を速やかに反転させる方法<sup>47)</sup>などがある。いずれの方法もある場合においては成功を収めているが、試料処理に伴う汚染や装置的な制約あるいは最適実験条件の設定の困難さなどの種々の問題があり、引き続き種々の検討が重ねられている。

1. 4. 2 スペクトル妨害 一次イオン衝撃によって試料表面から発生する二次イオンは試料の物質組成を反映している。構成元素の一価のイオン（単原子イオン）の他に、構成元素あるいは雰囲気中に僅かに残留する元素が各々あるいは相互に結合したイオン（クラスターイオンあるいは分子イオン）ならびにそれらの多価イオンが出現して、互いにスペクトル重なりを生じるので、結果的に得られるマスマスペクトルは複雑となる。元素分析の際には、単原子イオンを用いるのが一般的であるが、このときには上記の様々なイオンによるスペクトル妨害が問題となる。セラミックスにおいてスペクトル妨害の多くは分子イオンによるものである。

一般に、スペクトル重なりを分離するのに高質量分解能測定法<sup>3,6)</sup>とエネルギーフィルタリング法<sup>3,7)</sup>の2つの方法が知られている。両方法の概念を図1.3に示す。高質量分解能測定法は、対象とする2つのイオン種間の僅かの質量の差を精密に測定する方法で、主としてセクタ型の装置が用いられ、 $M/\Delta M$  10000程度の質量分解能が得られる。エネルギーフィルタリング法は、対象とする2つのイオン種間のエネルギー分布の差を利用して、検出する二次イオンエネルギー領域（バンドパス）を巧みに設定することによって一方のイオン種だけを選択的に除去する方法であり、主に分子イオンを被妨害イオンである単原子イオンから分離するのにしばしば用いられる。前者は分離の確実性において有利であるが、操作性においては後者の方に利がある。妨害イオンの種類あるいは妨害の程度に応じて適宜使い分けられているが、いずれの方法も信号強度の減少を伴うため、分析感度の低下に注意を払う必要がある。

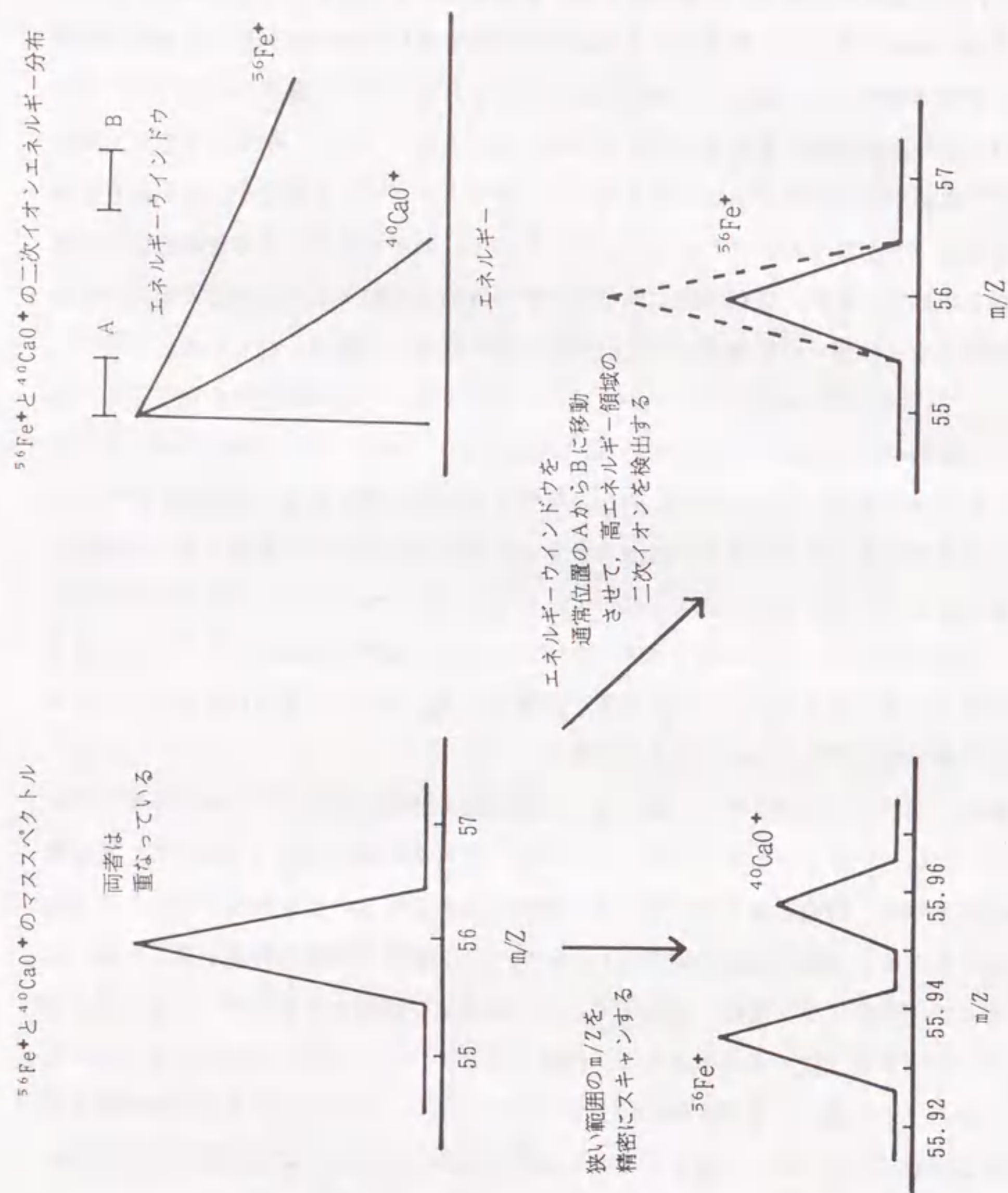


図 1.3 高質量分解能測定法 (左) とエネルギーフィルタリング法 (右) の概念図

## 1. 5 要 約

二次イオン質量分析法 (SIMS) の装置について概説した後、応用研究の現状についてこれまでの研究報告を基に概説した。次いで、SIMSをセラミックス分析に適用するにあたっての利点と問題点について述べた。SIMSは試料を分解操作なしでそのままの形態で、あらゆる元素を高感度で測定することができ、また、バルク分析のみならず、表面あるいは局所分析についても深さ方向を含めて可能である、という優れた特長を有する。主に半導体プロセス評価の有力な手法として、そのユニークな特性を最大限に発揮しているが、半導体分野以外にも鉄鋼、非鉄金属、各種触媒、ガラス、核・原子力材料などの工業材料をはじめ、地学試料、生物試料等その応用は広範囲にわたっている。SIMSの優れた特性は、広範囲の濃度領域にわたる多種の元素を含み、表面あるいは粒界の物質組成が特性の発現に大きく影響する難分解性セラミックス試料の分析に好適である。適用にあたっては、有用なセラミックスのほとんどが絶縁性であるために生じるチャージアップと、多種類の元素を含むためにもたらされるスペクトル妨害という解決すべき2つの大きな問題がある。特に、チャージアップはセラミックスに限らず広く材料分析においてSIMSの適用に制約を与えている大きな要因のひとつであり、その防止あるいは補正に関して研究の進展が望まれている。以上の2つの点がSIMSによるセラミックス中の不純物分析法の確立を目的とする本研究の第2編において検討した要素である。第3章から第6章では粉末試料を対象として、導電性粉末混合法と金属製ディスクを用いる導電処理不要の試料保持法について検討し、不純物の定量を行った。第7章と第8章では焼結体試料を対象として、試料台に印加されている二次イオン引出し電圧 (サンプルバイアス電圧) の調整範囲を従来の範囲を越えて大きく変化させることによってチャージアップを補正する大幅なサンプルバイアスシフト法について基礎的な検討を行うと共に、不純物分析に応用した。

## 第2章 実験装置および測定条件

### 2.1 緒言

二次イオン質量分析法 (SIMS) は、試料にイオンビーム (一次イオン) を照射し、表面より発生する物質組成を反映する正負のイオン (二次イオン) を質量分析する手法で、最も高感度な元素分析法のひとつとして、固体試料に対して用いられている。高感度性に加えて、表面の局所分析や深さ方向分析が可能といった特長を有しており、1960年代後半に実用的な装置が開発されて以来<sup>1-4)</sup>、主に半導体分野を中心に活用されている。半導体デバイスはSIMSの有する数々の特長を最大限に発揮することのできる格好の対象物であり、SIMS装置の進歩とエレクトロニクス産業の興隆とは相互に密接に関連している。すなわち、より精緻なデバイスの開発はより高度の分析技術を要求し、この要求に対応するために装置の進歩が促され、進歩した装置によって生み出されるより高度の分析技術はデバイスの高機能、高性能化を一段と加速する要因となっている。

前章で述べたように、半導体分野以外にもSIMSの応用研究は初期の頃から盛んに行われてきている。鉄鋼、非鉄金属、各種触媒、ガラス、核・原子力材料などの工業材料をはじめ、地学試料、生物試料等その応用は広範囲にわたっている<sup>2,2)</sup>。セラミックス中には軽元素から重元素まで様々な元素が、マトリックスである主成分から微量の不純物レベルに至るまで広範囲の濃度範囲にわたって含まれている<sup>10)</sup>。セラミックス分析において、試料全体の平均組成を求めるバルク分析もさることながら、試料をそのままの形態で、表面あるいは局所を分析することも極めて重要であり<sup>13)</sup>、。SIMSはこれらの要求を満たすことのできる分析法として大きな可能性を有しているといえる<sup>14)</sup>。

本章では、実験に用いた装置および器具について述べた後、セラミックス粉末および焼結体試料の分析における測定条件について述べた。多くの有用なセラミックスは絶縁性である。電気伝導性に乏しい試料に対してSIMSを適用する際には、一次イオンと試料との相互作用によって生じるチャージアップと呼ばれる帯電現象が生じる。チャージアップは、本来のSIMSの優れた数々の分析能力に制約を与える最も大きな要因のひとつで、SIMSの応用研究の拡大にとってネックとなっている。それゆえ、SIMSの優れた特長を最

大限に利用して、応用分析の領域をさらに拡大するためには、チャージアップに対する適切な対策が必要とされる。また、多くの元素を含む材料の分析において、一次イオンと物質の構成元素との間の反応に起因して分子イオンやクラスターイオンなどの種々のイオン種が多数生成し、複雑なマススペクトルを与える。これらの種々のイオン種はしばしば、測定目的元素の原子イオンと重なりを生じ、スペクトル妨害と呼ばれる弊害を引き起こす。そのため、SIMSによるセラミックス分析にあたっては、チャージアップとスペクトル妨害に対する配慮が不可欠である。チャージアップに対しては、導電性粉末混合法、金属製ディスクを用いる導電処理不要の試料保持法、試料台に印加されている二次イオン引出し電圧 (サンプルバイアス電圧) の調整範囲を大幅拡大した大幅なサンプルバイアスシフト法について検討した。また、スペクトル妨害に対しては、高質量分解能測定法とエネルギーフィルタリング法について検討した。

### 2.2 装置および器具

本研究で用いた装置は日立製IMA-2とCameca製IMS-3Fである。前者は走査型、後者は投影型の二次イオン光学系をもつ装置で、共にセクタ型の電場と磁場からなる二重収束型質量分析計を備えている。装置の構成は前章図 1.1および図 1.2にすでに示した通りである。両装置共に、温度変化による装置的な変動を最小にするため、温度変化 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の恒温室に設置されている。

装置の概要を表 2.1に示す。Cameca製IMS-3Fにおいては、通常のサンプルバイアスよりもさらに大きなバイアス電圧を供給するために、最大出力10 kVの定電圧電源 (松定プレジジョン・ディバイセズ製HER-10R6) を接続した。また、チャンネルプレート/蛍光板上の二次イオン像を CCDカメラ (PULNiX製TM-540) を通してパーソナルコンピュータ (NEC9801-F) に取り込み、画像処理を行った。画像処理プログラムはTurboPascalで作成し、CRT画面のハードコピーとして二次イオンの分布像を得た。

試料の表面粗さはTAYLOR-HOBSON製TALYSURF 4型触針式表面粗さ検査器を用いて測定した。表面の観察には日本電子製JSM-F7型走査型電子顕微鏡を用いた。

粉末の標準試料は、化学的方法により溶液から作製した。その際に用いたビーカー、ピペット、メスフラスコなどの器具類は、汚染を避けるため、すべてプラスチック製のものである。試料溶液あるいはスラリーの加熱にはヤマト科学製DX-38型恒温乾燥器あ

表 2.1 実験に用いた二次イオン質量分析装置の概要

	日立製 IMA-2	Cameca製 IMS-3F
形式	走査型	投影型
一次イオン照射系		
イオン種	$O_2^+$ , $O^-$ , $Ar^+$	$O_2^+$ , $O^-$ , $Ar^+$ , $O_2^+$
加速電圧	~15 kV	~20 kV
スポット径	最小 2 $\mu$ m	最小 2 $\mu$ m
二次イオン光学系		
極性	プラスおよびマイナス	プラスおよびマイナス
引出し (加速) 電圧	1.5 および 3 kV	4.5 kV
質量分析計	二重収束セクタ型	二重収束セクタ型
質量分解能	200	200~10000
検出系		
検出器	二次電子増倍管	二次電子増倍管およびファラデーカップ
像解像度	2 $\mu$ m	0.5 $\mu$ m
データ処理	---	IBM PC-AT コンピュータ
試料室真空度	$<2 \times 10^{-7}$ Torr	$<5 \times 10^{-9}$ Torr

るいはCorning製PC-100型ホットプレートを、試料の焼成にはTHERMODYNE製10500型電気炉あるいはモトヤマ製SUPER-BURN SBL-2025型電気炉をそれぞれ用いた。また、試料の混合、解砕にはSpex製8000型ミキサー／ミルを用いた。

## 2. 3 測定条件

セラミックス粉末の分析には日立製IMA-2とCameca製IMS-3Fを、セラミックス焼結体の分析にはCameca製IMS-3Fを用いた。一次イオンとして $Ar^+$ 、 $O_2^+$ 、 $O^-$  または $Cs^+$  などがよく用いられている。セラミックス中にしばしば不純物として含まれているマグネシウム、カルシウム、チタン、鉄などの元素は、 $Ar^+$ 、 $O_2^+$ 、 $O^-$  などの一次イオンを用いて、正の二次イオンを検出したときに高い感度が得られるため、日立製IMA-2においては $O_2^+$  を用いた。他方、 $O^-$  については、得られる電流値が $O_2^+$  より約1桁小さいが、前章で述べたように、絶縁物測定の際には有効である。また、 $O^-$  を用いる測定例は $Ar^+$  や $O_2^+$  によるそれと比較して圧倒的に少なく、データの蓄積のうえでも意義深い。そこで、Cameca製IMS-3Fにおいては $O_2^+$  と $O^-$  を用いた。いずれの装置においても、質量分解能は約 200にセットし、必要に応じてCameca製IMS-3Fでは高質量分解能モードにして測定を行った。

2. 3. 1 セラミックス粉末 セラミックス粉末試料として、酸化アルミニウム、酸化イットリウムおよび酸化ジルコニウムを測定した。

第3章では、酸化アルミニウムを試料として、絶縁物試料をグラファイト粉末を用いる導電物粉末混合法によってSIMS測定する際の問題点について検討した。第4章では、導電物粉末混合法による酸化イットリウム中の希土類元素の定量について検討し、スペクトル妨害の低減のために、エネルギーフィルタリングを適用して、その効果性を実証した。第5章では、同じく導電物粉末混合法による酸化アルミニウム中の不純物元素の定量について検討した。また、標準試料を得るための化学的調製法についても検討を行った。第6章では、酸化ジルコニウムを試料として、金属製ディスクを用いる導電処理不要の試料保持法についての検討を行った。本法の効果性を、チャージアップとスペクトル妨害との関連において明らかにした。第5章では日立製IMA-2を用い、それ以外の章ではCameca製IMS-3Fを用いて実験を行った。表 2.2と表 2.3にそれぞれの装置での測定条件を示す。

表 2.2 測定条件 (日立製IMA-2, 第5章)

一次イオン	
イオン種	$O_2^+$
エネルギー	7 keV
電流	2~4 $\mu A$
スポット径	170~1000 $\mu m$
二次イオン	
極性	プラス
加速電圧	3 kV
試料室真空度	$2-3 \times 10^{-7} Torr$

2.3.2 セラミックス焼結体 セラミックス焼結体として酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素を測定した。焼結体のような塊状の試料を粉砕によって粉末状にすると、粉砕過程において著しい汚染を被る。また、試料表面への導電性物質の蒸着は、思わぬ汚染を引き起こしたり測定における不安定性を招く。そのため、試料に何ら処理を施すことなく、そのままの形態で測定しなければならない。そこで、第7章では、絶縁物測定のための画期的な方法として提案した大幅なサンプルバイアスシフト法の基礎的検討を行い、第8章では、この結果を基にして酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素の実際試料に対して適用した。用いた装置はCameca製IMS-3Fで、表 2.4に第7章および第8章における測定条件を示す。

## 2.4 要 約

本研究において使用した装置、器具および測定条件について述べた。用いたSIMS装置は日立製IMA-2とCameca製IMS-3Fであり、前者は走査型、後者は投影型の二次イオン光学系をもつ装置で、共にセクタ型の電場と磁場からなる二重収束型質量分析計を備えている。測定したセラミックス試料は、粉末と焼結体の2つの形態のものである。チャージアップ対策として、粉末試料の分析のためには、導電性粉末混合法と導電処理不要の試料保持法の2つの方法について、焼結体試料の分析のためには、導電処理が不要であ

表 2.3 測定条件 (Cameca製IMS-3F, 第3, 4, 6章)

一次イオン	第3章	第4章	第6章
イオン種	$O^-$	$O_2^+$	$O^-$
エネルギー	15.0 keV	10.5 keV	15.0 keV
電流	~200 nA	70 nA	10~300 nA
スポット径	50 $\mu m$	10 $\mu m$	25~250 $\mu m$
ラスタサイズ	0	50 $\mu m \square$	0
二次イオン			
極性	プラス	プラス	プラス
加速電圧	4.5 kV	4.5 kV	4.5 kV
試料室真空度	$2 \times 10^{-9} Torr$	$2 \sim 4 \times 10^{-9} Torr$	$2 \times 10^{-9} Torr$

表 2.4 測定条件 (Cameca製IMS-3F, 第7, 8章)

一次イオン イオン種	$O^-, O_2^+$
エネルギー	14.8~16.5 keV ( $O^-$ ) 10.5 kV ( $O_2^+$ )
電流	100 nA
スポット径	60 $\mu m$
ラスタサイズ	0, 250 $\mu m$ □
二次イオン 極性	プラス
加速電圧	4.3~6.0 kV ( $O^-$ )・ 4.5 kV ( $O_2^+$ )
質量分解能	200~3000
試料室真空度	$2 \times 10^{-9}$ Torr

\*最大出力 10kVの定電圧電源 (松定プレジジョン・  
ディバイセズ製HER-10R6) を接続して使用した。  
放電なしに 6 kVまで安全に出力可能であった。

らゆる絶縁物試料に対しての適用が期待される大幅なサンプルバイアスシフト法について、それぞれ検討した。スペクトル妨害の低減のためには、高質量分解能測定法とエネルギーフィルタリング法について検討した。

### 第3章 導電性粉末混合法によるセラミックス粉末の分析における問題点

#### 3.1 緒言

二次イオン質量分析法(SIMS)は固体試料を分解操作なしでそのまま高感度で分析できるという特長を有しており、この特長をセラミックス、複合材料、耐環境材料等の難分解性試料に対して応用することにより、SIMSによる材料分析の領域をさらに拡大することが期待される。これら有用で興味ある材料の多くは電氣的に絶縁物である。

絶縁物粉末試料についてはチャージアップを回避するために、従来から導電性粉末と混合、錠剤成型して測定されてきた<sup>40, 41)</sup>。細かな導電性粉末として、スペクトル妨害に対する寄与が比較的小さく、また、成型性にも優れているグラファイトがしばしば用いられている。しかしながら、グラファイト粉末の混合によって二次イオン強度がどのような要因によってどのような影響を受けるかという基礎的な検討はなされていない。この系のような導電性粉末混合法による分析の再現性は表面を鏡面仕上げされたシリコン基板や鉄鋼試料に比べて明らかによくない<sup>40, 41, 48, 49)</sup>。同一試料の同一場所での繰り返し分析における再現性はシリコン基板や鉄鋼試料と比べても遜色ないが、異なる場所でのそれは大きく悪化する。錠剤成型した試料の走査型電子顕微鏡による観察から、グラファイトが数十 $\mu\text{m}$ の大きさの小片を形成し、積み重なって試料中に疎らに分散していることが明らかになった。合金のような均一系とは違って、粉末同士の機械的な混合には限界があり、不均一に分散しているグラファイトのために、局所的に生じるチャージアップによって二次イオン強度の変化がもたらされ、また、グラファイト中に存在する不純物が局所的に試料に持ち込まれることが考えられる。

本章では、従来から行われてきた導電性粉末混合法による絶縁物粉末のSIMS分析において、2種類の粉末の混合によって二次イオン強度がどのような要因によってどのような影響を受けるか、という基礎的でありながら見過ごされてきた問題について検討した。導電性粉末混合法の限界を示すと共に、定量分析のための良い再現性を得るための指針を示した。

#### 3.2 試料

導電性粉末として発光分析用の高純度グラファイト粉末(National Carbon Co., SP-1)を、絶縁物粉末試料としてサブミクロンオーダーの粒径の酸化ジルコニウム(第一稀元素化学工業, SSA)を用いた。数種の不純物元素をドーブした酸化ジルコニウム標準試料は以下のようにして調製した。酸化ジルコニウム粉末を加圧硫酸分解<sup>50)</sup>によって溶液化したものに、アルミニウム、マグネシウム、鉄、チタンおよびイットリウムの標準溶液を所要量加え、ホットプレート上で蒸発乾固させた後、アルミナるつぼ(純度99.9%以上)中1200℃で20分間焼成した。焼成物中の小塊をメノウ製乳鉢と乳棒で砕いた後、得られた粉末試料をグラファイト粉末と共にプラスチック容器に移し、プラスチックボールを入れてミキサー/ミルで解砕、混合した。混合粉末を直径1cm、厚さ1mmの錠剤に成型して測定に供した。成型の際に試料をテフロン板(厚さ1mm)で挟み、錠剤成型治具による汚染を防止した。

イットリウムの標準溶液は酸化イットリウム(信越化学工業製、純度99.999%)を硝酸に溶解して調製し、それ以外の各元素の標準溶液はMerck製Titrisolを用いた。実験に用いた硫酸と硝酸は共に和光純薬工業製精密分析用試薬である。

#### 3.3 二次イオン強度の再現性

測定条件一定の下で、同一試料(各種元素 1000 $\mu\text{g/g}$ とハフニウム 21.7mg/gを含む酸化ジルコニウム粉末とグラファイト粉末を重量比1:1で混合した試料)の同一場所を4日間にわたって繰り返し分析を行った。一次イオンとして $\text{O}^+$ を用い、スペクトル重なりを考慮して、ジルコニウムについては質量数96、ハフニウムについては同176、その他の元素については最大存在比の同位体の正の二次イオンをそれぞれ検出した。マトリックスのジルコニウムで規格化した各元素の二次イオン強度比を表3.1に示す。日毎の変動はほとんどの場合3%以内におさまっており、精度のよい定量分析に期待が持たれる。

しかしながら、異なる場所を分析した場合には、変動は数倍大きくなった。この変動の原因を解明するために、検出される二次イオンのエネルギー的要素とグラファイト粉末との混合によって引き起こされる汚染について検討した。

表 3.1 グラファイト粉末と1:1 (重量比) に混合した酸化ジルコニウム試料の同一分析場所における二次イオン強度比の4日間にわたる繰り返し分析の結果

日	分析数	$^{12}\text{C}/^{96}\text{Zr}$	$^{16}\text{O}/^{96}\text{Zr}$	$^{27}\text{Al}/^{96}\text{Zr}$	$^{56}\text{Fe}/^{96}\text{Zr}$	$^{176}\text{Hf}/^{96}\text{Zr}$
1	7	0.448±0.005*	0.278±0.001	0.316±0.016	0.0329±0.0004	0.00468±0.00010
2	7	0.467±0.003*	0.276±0.003	0.348±0.006	0.0303±0.0005	0.00490±0.00004
3	7	0.465±0.002*	0.275±0.002	0.326±0.004	0.0292±0.0004	0.00493±0.00002
4	5	0.464±0.005*	0.275±0.004	0.322±0.002	0.0290±0.0008	0.00495±0.00004
1-4	26	0.461±0.009**	0.276±0.002	0.328±0.014	0.0304±0.0018	0.00487±0.00012

元素濃度: Hf 21.7mg/g, 他の元素 1000μg/g; カウント時間:  $^{176}\text{Hf}$  5 s, 他の元素 1 s.

\* 平均±標準偏差

\*\* 4日間すべての測定値の平均±標準偏差

### 3. 4 グラファイト粉末の混合割合

試料のチャージアップはグラファイトの混合割合が大きくなるにつれて減少するものと期待される。二次イオンエネルギー分布はチャージアップによって変化することが知られている<sup>51)</sup>。図 3.1にグラファイト粉末の混合割合による二次イオンエネルギー分布の変化を示す。混合割合が小さいほど二次イオンエネルギー分布のピークがよりマイナス側にシフトし、 $\text{O}^-$ 一次イオンに由来する負のチャージアップが生じていることが分かる。また、ピーク位置のシフトと同時にピークの広がりも認められる。混合割合が1:0.05 (試料: グラファイト, 重量比) では、負の著しいチャージアップのために二次イオンエネルギー分布曲線が大きくマイナス側にシフトし、高エネルギー側の裾の部分だけが僅かに検出されるに過ぎず (曲線A), 信号強度は大幅に減少する。混合割合が1:0.1以上であれば、試料は全体として測定可能である。しかしながら、微視的には導電物と絶縁物粉末の混合物であり、部分的にグラファイトが多いところと少ないところが存在し、同一の試料といえども測定場所によって二次イオンエネルギー分布の変化が観察される。しかしながら、グラファイトの混合割合が高い試料ほどその変化は小さい。酸化ジルコニウム粉末の場合、変化を最小に止めるためには、1:1の混合割合が望ましかった。混合割合を重量比で表した場合、試料粉末のかさ高さ (比重) や粒度によって混合の様子は変化するので、一律にいくら混合割合が良いとはいえず、試料毎の検討が必要であろう。

### 3. 5 チャージアップの局在

混合割合1:1の試料表面のジルコニウムと炭素の二次イオン像を図 3.2に示す。像の明暗と対応しているのは検出された二次イオン信号強度の強弱であって、必ずしもその部分における各々の元素の存在量の大小とは直接の関係があるとはいえない、ということに注意すべきである。また、二次イオン像の濃淡のダイナミックレンジが狭いため、暗い部分では必ずしも信号が検出されていないわけではない。図 3.2において、ジルコニウム強度の弱い部分があるが、この原因として、表面の凹凸による効果、ジルコニウムが実際に少ない、チャージアップに基づく二次イオン強度の減少、の3つ要因が考えられる。図 3.2のジルコニウムと炭素の二次イオン像のコントラストが対応してい

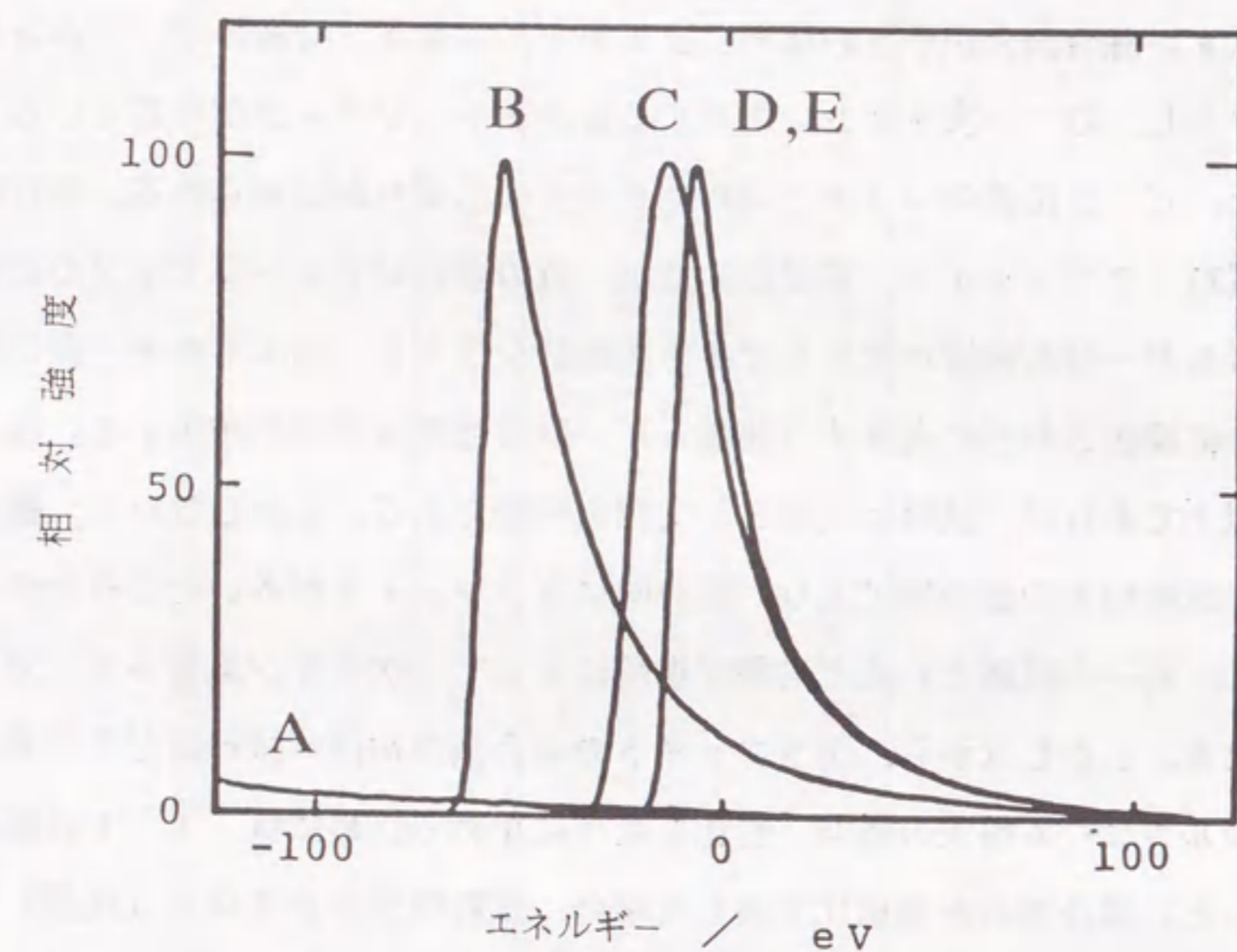


図 3.1 グラファイト粉末の混合割合と  $Zr^+$  二次イオンエネルギー分布の関係  
試料粉末に対するグラファイト粉末の混合割合 A: 0.05; B: 0.1;  
C: 0.3; D: 0.5; E: 1.

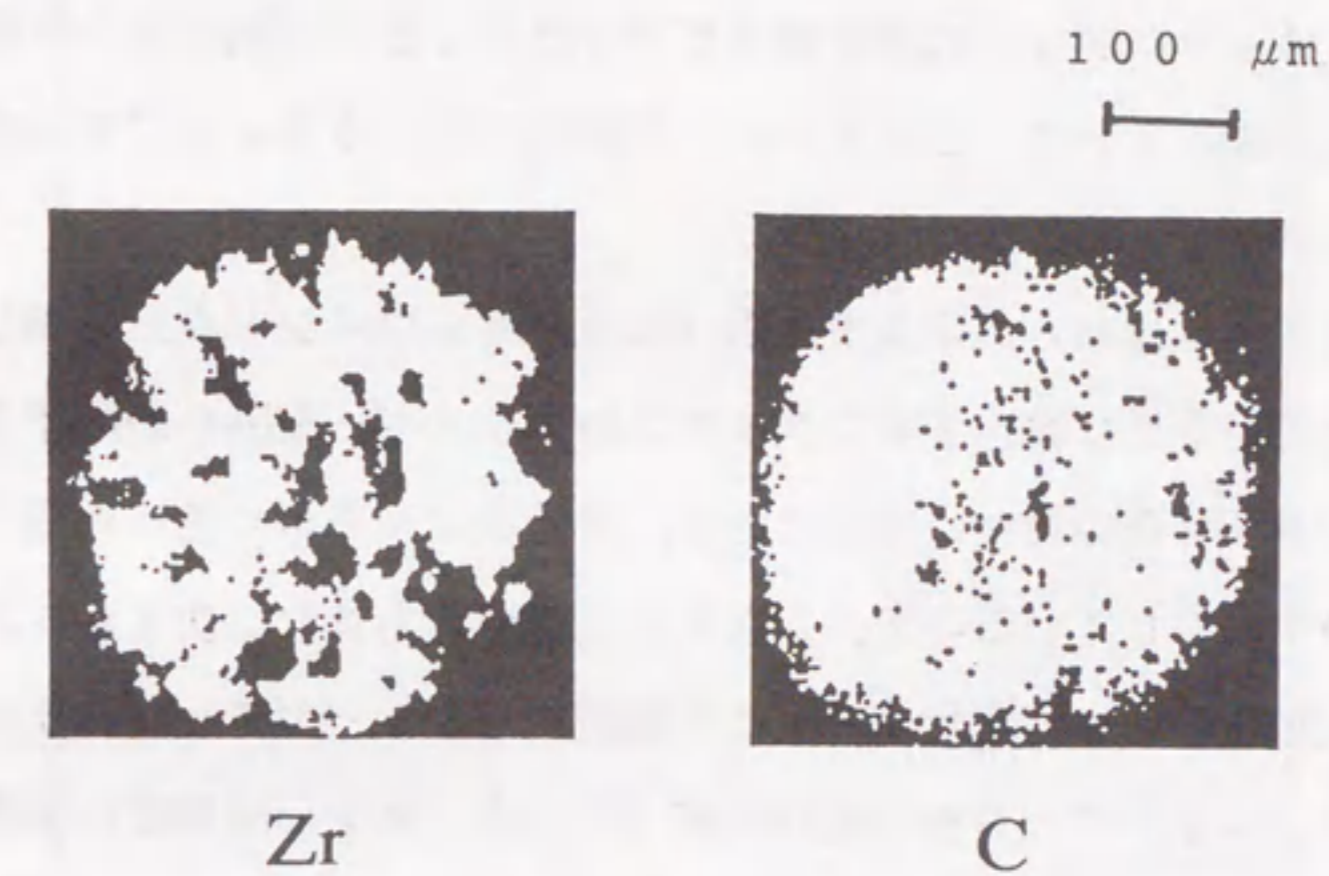


図 3.2  $C^+$  と  $Zr^+$  の二次イオン像

ないことから、前2者が主な要因ではない。実際にこのジルコニウム強度の弱い部分の二次イオンエネルギー分布はジルコニウム強度の強い部分のそれに比べて、よりマイナス側にシフトし、また、ピークの広がりも大きかった。それゆえ、二次イオン像のコントラストは主としてチャージアップに基づく二次イオン強度の変化を反映しているものと考えられる。このことから、ジルコニウム強度の弱い部分ではグラファイトの混ざり方が少ないものと推察される。二次イオンエネルギー分布が測定場所のC/Zr二次イオン強度比のみによって変化するとすれば、同じC/Zr二次イオン強度比を示す任意の2つの場所の二次イオンエネルギー分布もまた同じはずである。しかしながら、実験結果はそうではなく、チャージアップは測定場所だけではなくその周囲の混合状態によっても変化することを示唆している。このように、局所的に生じるチャージアップ<sup>52)</sup>によって二次イオンエネルギー分布が変化する。

通常、二次イオンはあるエネルギー幅（エネルギーウィンドウ）を通して検出される。エネルギーウィンドウは検出する二次イオンのエネルギー範囲を制限するもので、二次イオンエネルギー分布の変化に敏感である。各元素は元素毎に違った固有の二次イオンエネルギー分布を有しているので、二次イオン強度比もまた二次イオンエネルギー分布のシフトと広がりに応じて変化する。この局所的なチャージアップによって引き起こされる二次イオンエネルギー分布の変化に基づく二次イオン信号強度の変動は、マトリックス効果と共に多くの元素を含む試料の分析において、分析精度に影響する要因のひとつである。

### 3. 6 グラファイト中の不純物

実験に用いたグラファイト粉末は発光分析用の高純度のものであるが、予期しない多くの不純物を含んでいた。図 3.3にそのマススペクトルを示す。グラファイト粉末中の不純物を試料灰化（800℃）の後、硫酸水素カリウム融解—ICP発光分析法によって定量したところ、錠剤成型の前後で定量値に大差はなかった。不純物は錠剤成型の際の汚染によるものではなく、グラファイト中に元来含まれていたものと考えられる。フッ化水素酸—硝酸によるリーチングを試みたが、不純物の除去はできなかった。図 3.4にグラファイト粉末を錠剤成型したものについて測定した幾つかの元素の二次イオン像を示す。炭素と他の元素の像との比較から表面の凹凸による効果は無視できることがわか

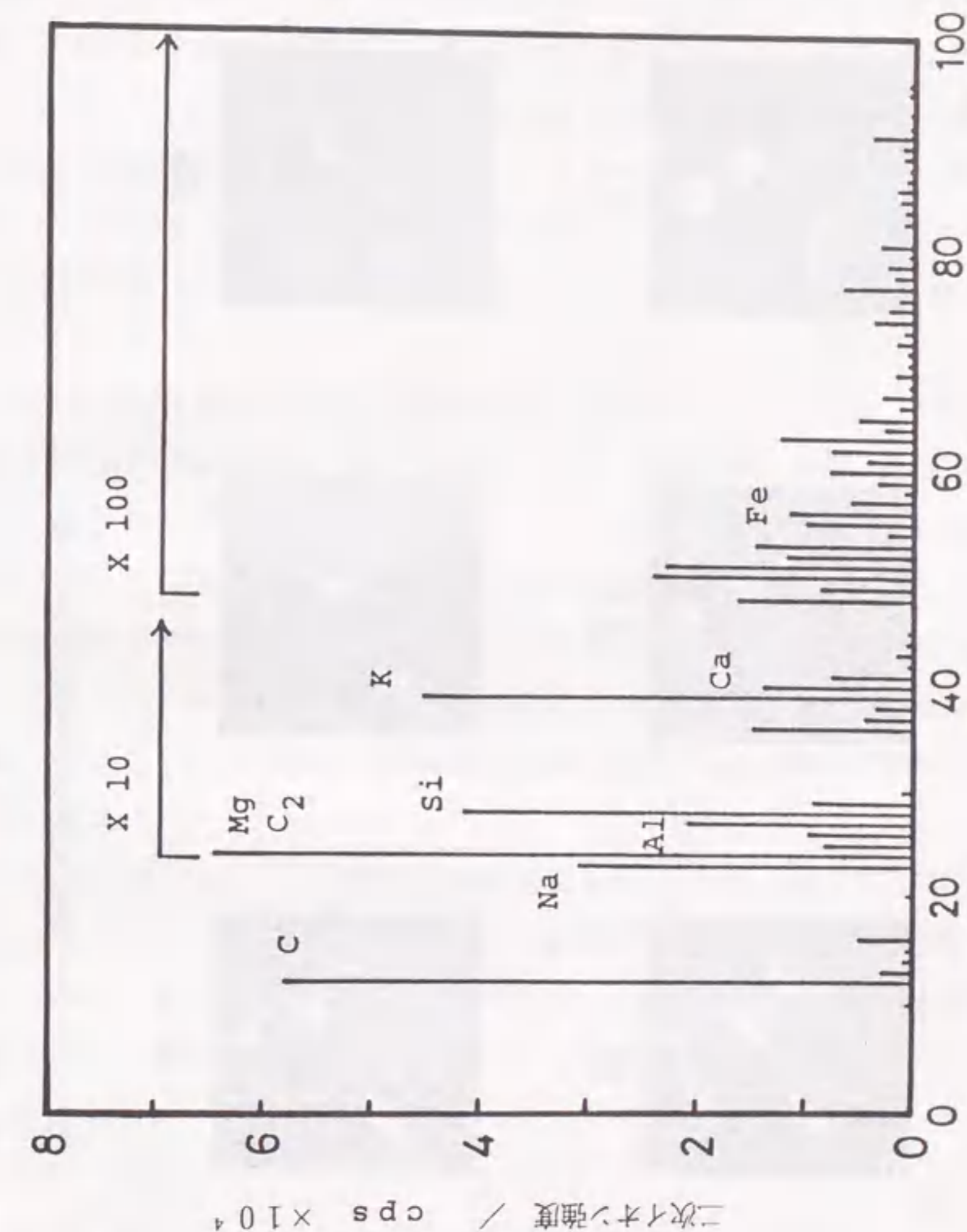


図 3.3 グラファイト粉末のマススペクトル

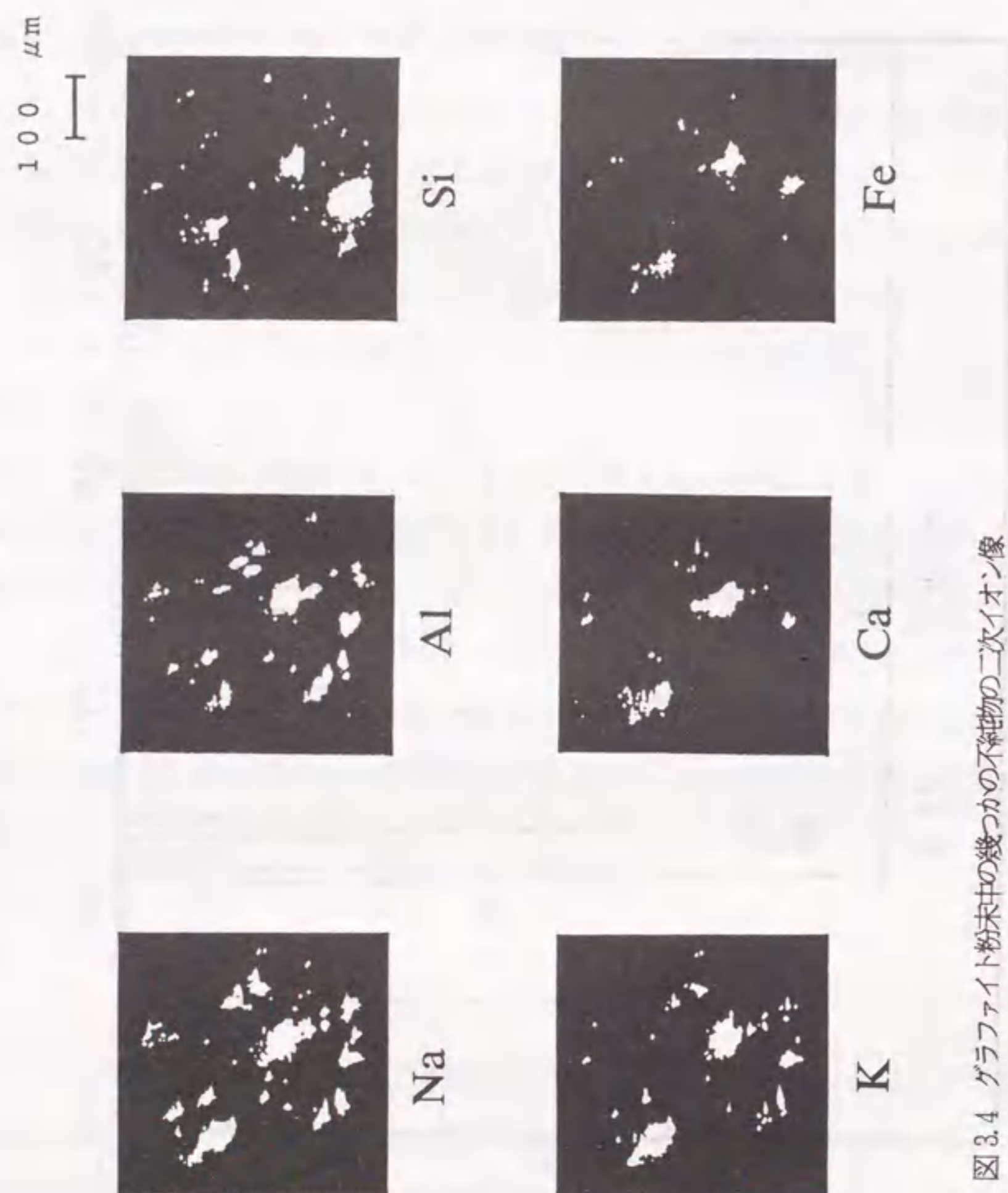


図 3.4 グラファイト粉末中の幾つかの不純物の二次イオン像

る。不純物は数十 $\mu\text{m}$ の大きさの塊として局所的に分布していた。

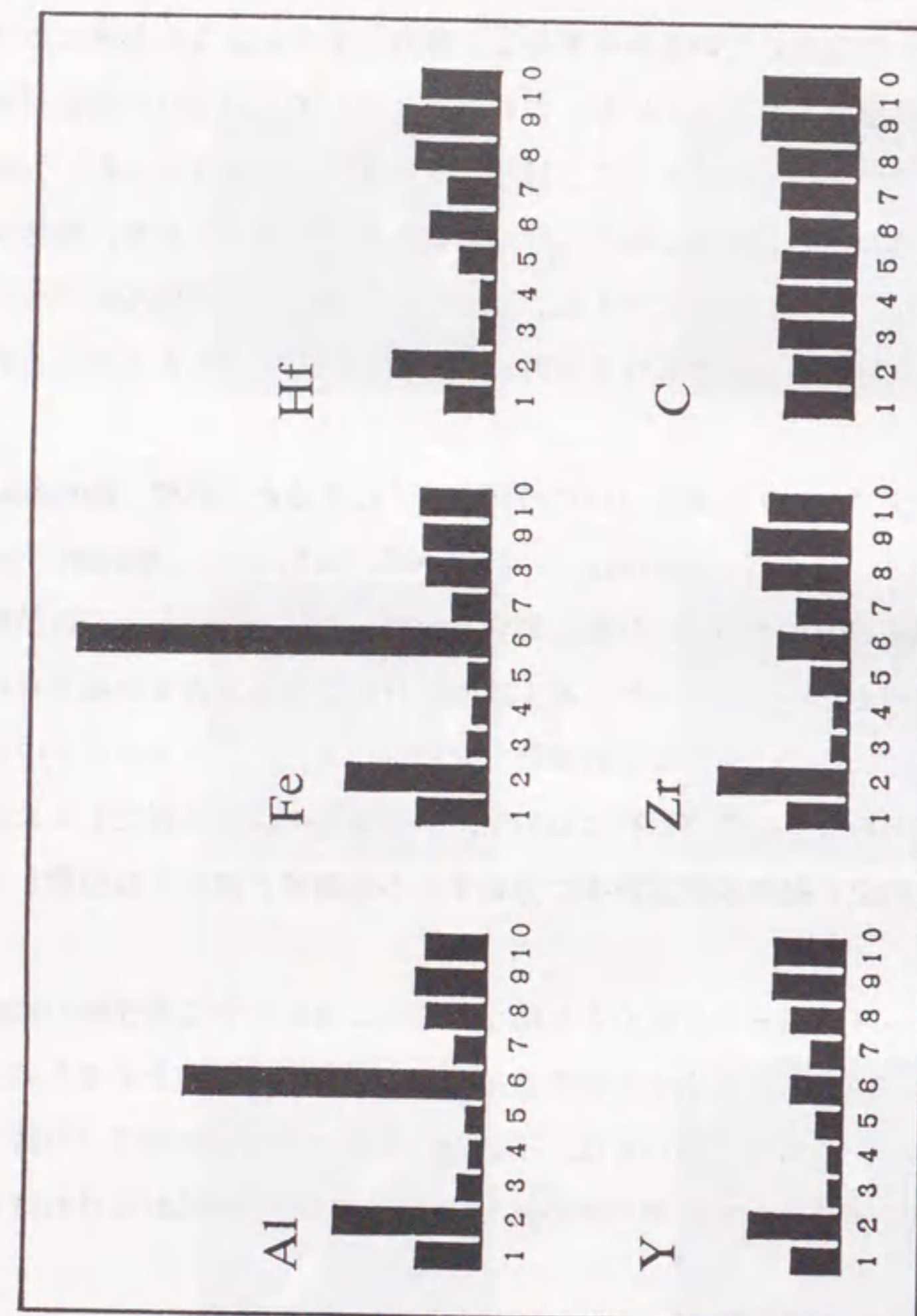
図 3.5 にグラファイト粉末と 1 : 1 に混合した酸化ジルコニウム試料上の異なる 10 点における 6 つの元素の二次イオン強度を示す。ハフニウムとイットリウムの強度がジルコニウムのそれとよく対応しているのは、それらがグラファイト中には存在せず、酸化ジルコニウム中にのみ均一に分布しているからである。他方、アルミニウムと鉄については、1 か所だけ異常に高濃度で存在している。これがグラファイト中なのか酸化ジルコニウム中なのかを二次イオン像で確認することは解像度の関係でできなかった。しかしながら、他の 9 点でのそれらの強度はジルコニウム強度とよく対応しており、酸化ジルコニウム中に均一に存在しているように見える。以上のことから、測定場所によって突出した異常値はグラファイトによってもたらされた不純物に起因するものと考えられる。

Morrison の提唱するサンプリング定数についての概念<sup>5,3)</sup>によると、NIST (National Institute of Standards and Technology; 旧称 NBS, National Bureau of Standards) の標準鉄鋼試料中に不均一に分布している元素の定量分析においては分析面積を大きくとった方が望ましい。ところが、本実験では分析面積を大きくとると常に再現性が悪化したので、50 $\mu\text{m}$ 程度の小さな分析面積で分析を行った。グラファイト中に分布する不純物の塊は試料粉末との混合過程において、解砕されずにある程度そのままの塊として残るために、NIST の標準鉄鋼試料中に分布する不純物ほど細かくは分散していないのであろう。

更に純度の高いグラファイト粉末の使用やより微小な部分に適用できる高性能の画像処理装置の使用によって、異常値を検出する危険性は減少し、再現性は向上するものと期待される。しかしながら、現時点においては、不純物の大きさと分布の様子（分散の程度）によって分析面積を適当に選び、データの再現性の向上に注意を払わなければならない。

### 3. 7 要 約

従来から行われてきた導電性粉末混合法による絶縁物粉末の二次イオン質量分析において、不純物の定量を行う際の信号強度の変動の原因となる要因について検討した。導電性粉末としてグラファイトを、絶縁物粉末として酸化ジルコニウムを用いた。試料表



二次イオン強度 (任意単位)

分 析 場 所

図 3.5 同一試料の異なる10の分析場所における二次イオン強度  
それぞれの数字は同じ分析場所に相当する。  
縦軸のスケールは元素によって異なる。

面におけるチャージアップの局在とグラファイト中に含まれる各種の不純物によってもたらされる汚染が信号強度の変動の主要因であることを明らかにした。試料粉末とグラファイト粉末との不均一な混合状態のために生じる局所的なチャージアップによって二次イオンエネルギー分布が変化し、信号強度に影響した。また、グラファイト粉末に由来する不純物の偏在は異常に高い定量値をもたらすので、それら不純物の分散の程度に応じて分析面積を適当に設定することが重要であることを示した。

## 第4章 導電性粉末混合法による酸化イットリウム中の希土類元素の定量

### 4.1 緒言

酸化イットリウムは蛍光体、レーザー材料、磁性材料などとしての用途のほかに、部分安定化ジルコニアの添加剤や各種セラミックス粉末を焼結する際の焼結助剤として賞用されている。また、近年では高温超電導セラミックス材料として脚光を浴びている。それら材料の特性は原料として用いられる酸化イットリウム中に含まれる不純物によって大きく影響を受けるので、その定量が重要である。その化学的類似性のために、酸化イットリウム中にはしばしば希土類元素が不純物として含まれている。相互の化学的性質が酷似している希土類元素を分離し、個々に定量することは容易ではなく、分析化学的にも非常に興味ある課題である<sup>54, 55)</sup>。

酸化イットリウム中の希土類元素はガスクロマトグラフィー<sup>56, 57)</sup>、高速液体クロマトグラフィー<sup>58)</sup>、原子吸光分析法<sup>59, 61)</sup>、ICP発光分析法<sup>62, 63)</sup>などによって定量されている。幾つかの方法は感度的な制約を有し、また、微量の希土類元素を定量する際には共存物による著しいスペクトル干渉という問題がある。さらに、これらの方法では、試料の溶解や分解などの化学的前処理を必要とするため、多くの時間と労力を要し、希釈による感度低下をまぬがれない。他方、原則として化学的前処理を必要としない直接分析法として、DCアーク発光分析法<sup>64, 65)</sup>、蛍光X線分析法<sup>66)</sup>、X線励起ルミネッセンス法<sup>67, 68)</sup>、中性子放射化分析法<sup>69, 70)</sup>、スパークイオン源質量分析法<sup>71, 72)</sup>などがあるが、前2者は感度的な制約とスペクトル干渉の問題を抱えている。後3者は非常に高感度な手法であるが、X線励起ルミネッセンス法には測定対象元素の制約、中性子放射化分析法には装置の使用上の制約がそれぞれあり、また、スパークイオン源質量分析法は分析精度の点に問題を残している。

二次イオン質量分析法(SIMS)は固体試料を分解操作なしで質量分析の特質を活かして全元素について迅速に感度よく分析することができ、希土類元素に対しても高感度な分析が期待できる<sup>40)</sup>。質量分析であることから、個々の希土類元素相互の分離は発光分析法ほど複雑ではない。測定にあたっての制約は第1章において述べたように、チャ

ージアップとスペクトル妨害である。本章ではチャージアップ対策としてグラファイト粉末を用いる導電性粉末混合法を適用し、スペクトル妨害の低減にはエネルギーフィルタリング法を適用して、酸化イットリウム中の希土類元素の高感度定量法について検討した。標準試料として市販品がないので、化学的方法により調製した。スペクトル妨害のほかにも、試料表面の粗さ、相対感度係数、検量線と精度、検出限界、合成試料の分析等の項目について検討した。

### 4.2 試薬および試料

酸化イットリウムおよびすべての希土類酸化物(プロメチウムを除く)は信越化学工業製のそれぞれ99.999%および99.99%のものを使用した。検量線作成用標準試料の調製には和光純薬工業製の精密分析用あるいは試薬特級の硝酸、アンモニア水およびシュウ酸を用いた。

検量線作成用標準試料は以下のようにして調製した。それぞれの元素の2% w/v硝酸溶液(1 mol/l)を適宜希釈、混合して、希土類元素が酸化イットリウム中に100 ~ 10000 µg/g(原子重量比)含まれる溶液を調製し、アンモニア水でpH 2に調節する。この溶液に4.5% w/vシュウ酸溶液を当量の5%過剰に加え、イットリウムとすべての希土類元素をシュウ酸塩として沈殿させる。沈殿を洗浄、乾燥、乾固の後、アルミナるつぽ中900℃で強熱して酸化物を得た。微量の希土類元素を含む溶液(1, 10 µg/g)では、シュウ酸塩の沈殿が定量的に生成しない恐れがあるので<sup>73)</sup>、沈殿生成操作を経ずに直接ホットプレート上で乾固した後、同様に強熱して酸化物とした。得られた酸化物粉末をグラファイト粉末と混合し、錠剤成型して測定に供した。同様の操作で100および1000 µg/gの希土類元素を含む回収率を求めるための合成試料を作成した。錠剤表面の汚染を除去するために、一次イオンを20分間照射して表面層をプレスバッタリングした後、測定を開始した。各希土類元素の定量は上記の操作に従って調製した標準試料を用いて、イットリウムに対する二次イオン強度比を求め、検量線法によって行った。また、各希土類元素は最大の存在比の同位体を測定した。

### 4. 3 試料表面の粗さ

図 4.1に触針式表面粗さ検査器 (TAYLOR-HOBSON TALYSURF4) によって得られた試料の表面粗さの測定結果の一例を示す。試料錠剤表面には最大  $7\mu\text{m}$  の凹凸が存在していた。図 4.2に試料表面のイットリウム の二次イオン像を示す。暗い部分がイットリウム の信号に対応している。一次イオンビームのスポット径は約  $10\mu\text{m}$  であり、表面の粗さはこれに対して無視できない程度なので、ビームの照射位置によって二次イオン強度が大きく変動するものと考えられる。変動を最小限にするため、一次イオンのラスタスキャンを試みたところ、図 4.3に示すように、ラスタサイズが大きいほど二次イオン強度の絶対値の変動は小さくなったが、同時に感度の低下が認められた。二次イオン検出系の他の条件を一定に保ったとき、ラスタサイズ  $50\mu\text{m}$  で二次イオン強度の再現性と感度との両立が達成された。

### 4. 4 スペクトル妨害の低減

Y, C, O などのマトリックスに由来する種々の分子イオン ( $\text{YC}_k\text{O}_l\text{H}_m^+$ ,  $k, l, m = 0-7$ ) が  $m/Z$  138~176 の範囲に出現し、スペクトル妨害を引き起こす。

スペクトル妨害の対策として、第1章で述べたように、高質量分解能測定法とエネルギーフィルタリング法がある。同じ  $m/Z$  141 の  $^{141}\text{Pr}^+$  と  $\text{YC}_3\text{O}^+$  を分離するには質量分解能 20000 を必要とし、本実験で用いた装置の能力を越えるので、ここではエネルギーフィルタリング法の適用について検討した。

図 4.4に  $\text{Y}^+$ ,  $\text{YC}^+$  および  $\text{YO}^+$  の二次イオンエネルギー分布を示す。分子イオンである  $\text{YC}^+$  および  $\text{YO}^+$  は、原子イオンである  $\text{Y}^+$  と比べてよりシャープな二次イオンエネルギー分布を有していることがわかる。その他の希土類元素についても同様のスペクトルが得られた。エネルギーフィルタリング法は、二次イオンの検出エネルギーを通常的位置 (一般にピーク近傍) から移動することによって妨害イオンを分離する方法であり、ピークよりも高エネルギー領域の二次イオンを検出することで分子イオンを除去できることが明らかである。図 4.5にエネルギーフィルタリング法による  $m/Z$  141 の  $^{141}\text{Pr}^+$  に対する妨害イオン (主として  $\text{YC}_3\text{O}^+$ ) の除去の効果を示す。横軸は二次イオンの運動エネルギーで、サンプルバイアスのオフセット (通常の  $4.5\text{ kV}$  に対す

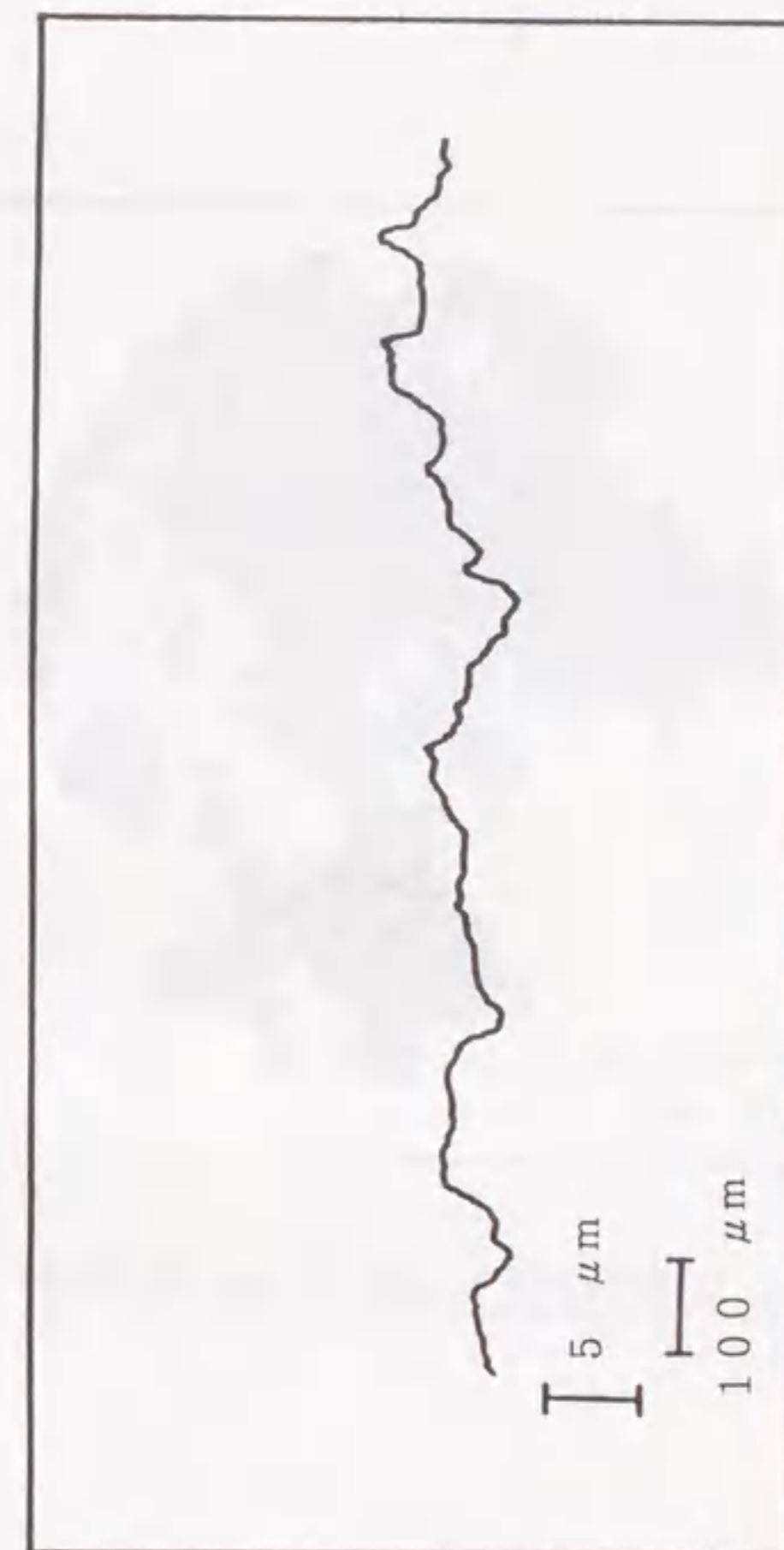


図 4.1 グラファイト粉末と混合して錠剤成型した試料の表面粗さの測定例

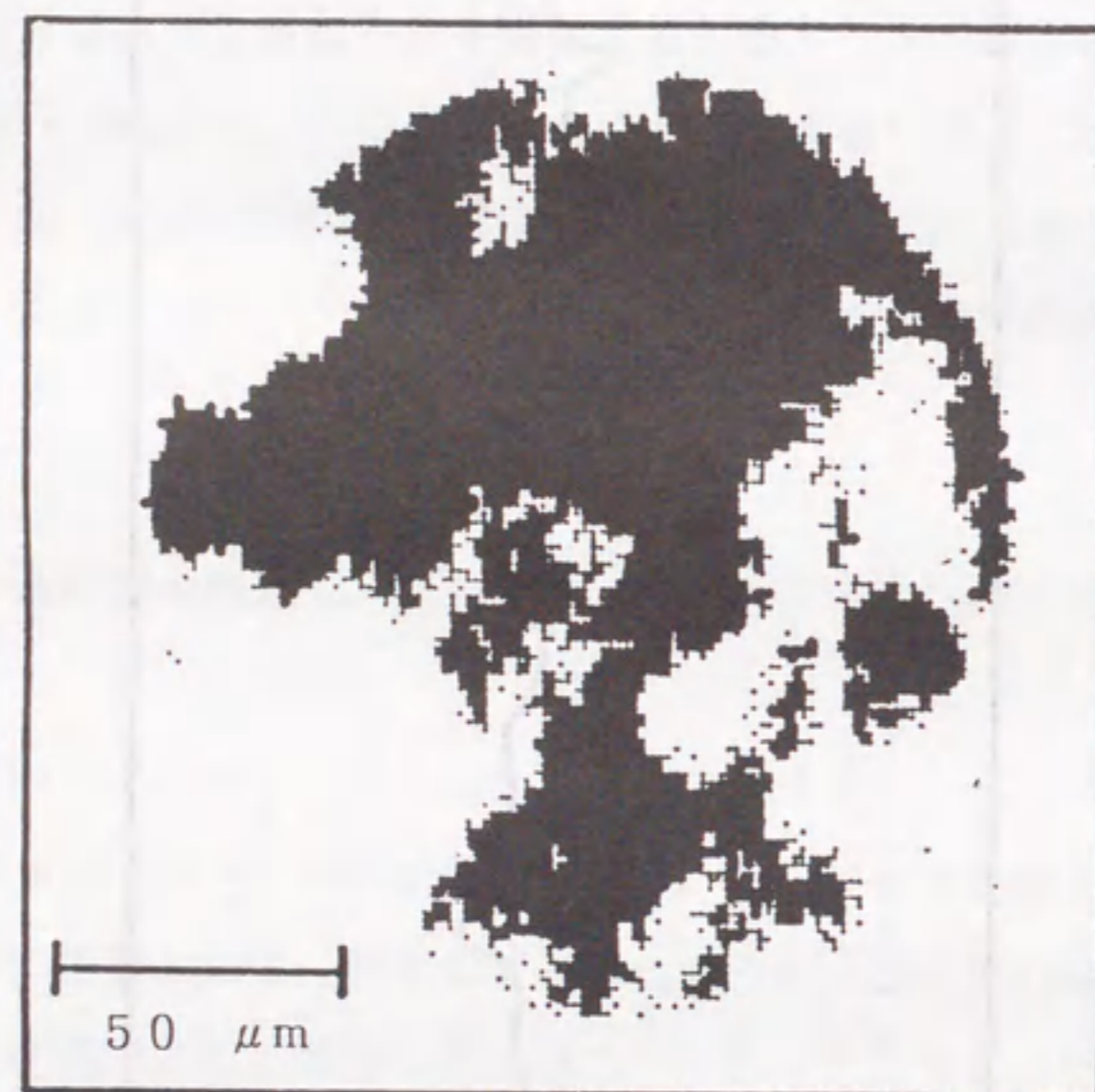


図 4.2 試料表面のY<sup>+</sup>二次イオン像（暗い部分）

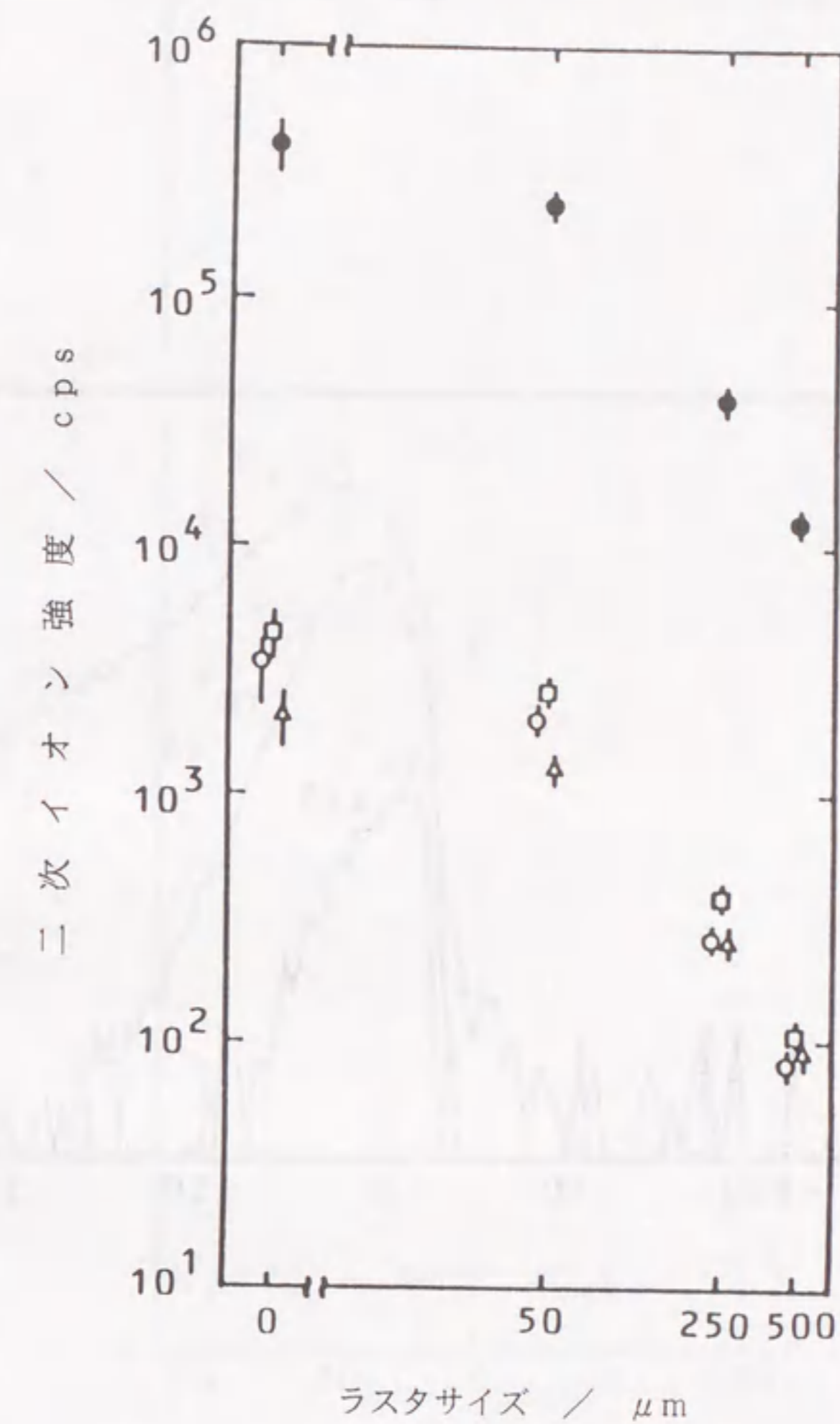


図 4.3 一次イオンのラスタサイズと二次イオン強度の関係  
(●) Y; (○) La; (□) Pr; (△) Tm.

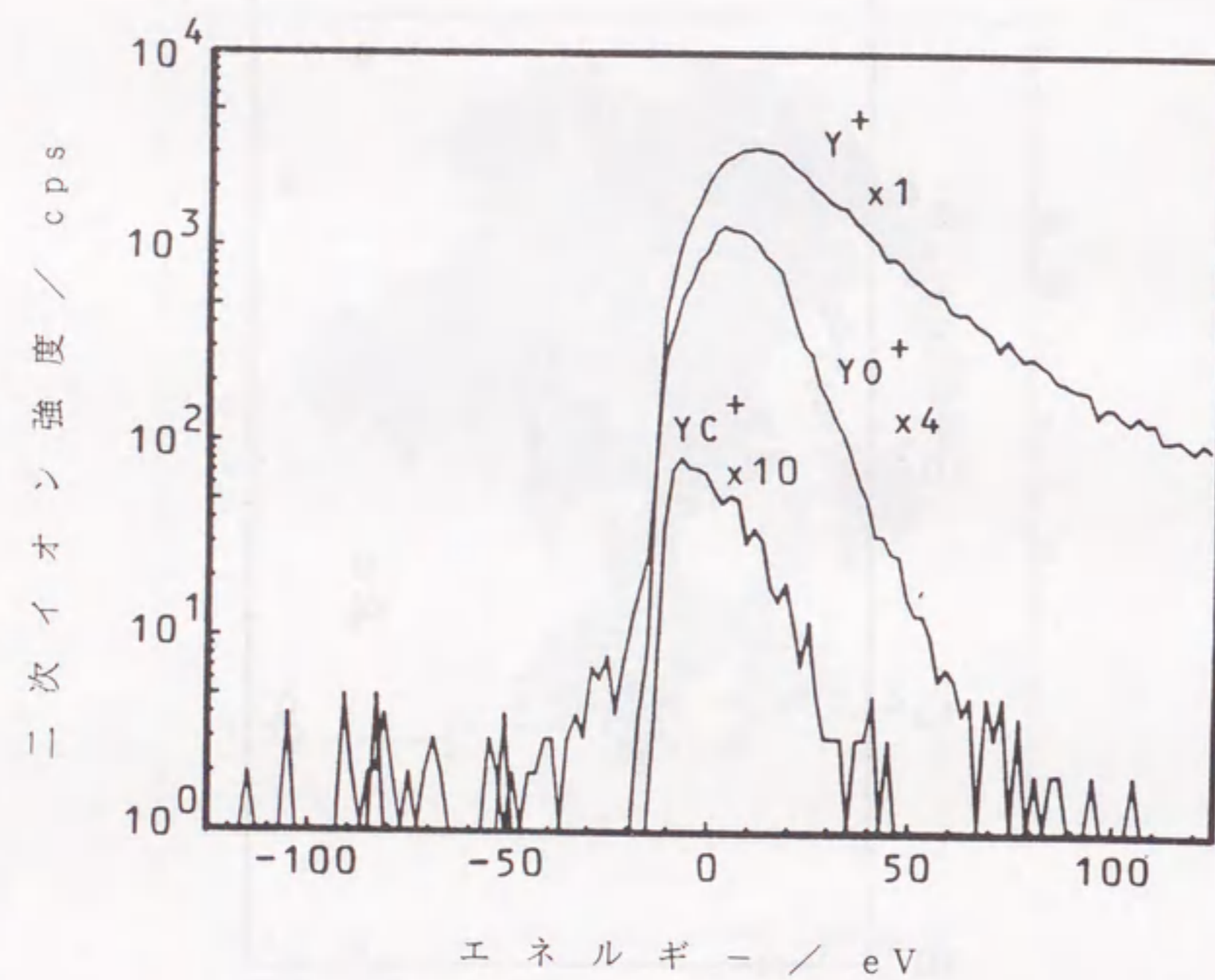


図 4.4  $Y^+$ ,  $YC^+$  および  $YO^+$  の二次イオンエネルギー分布

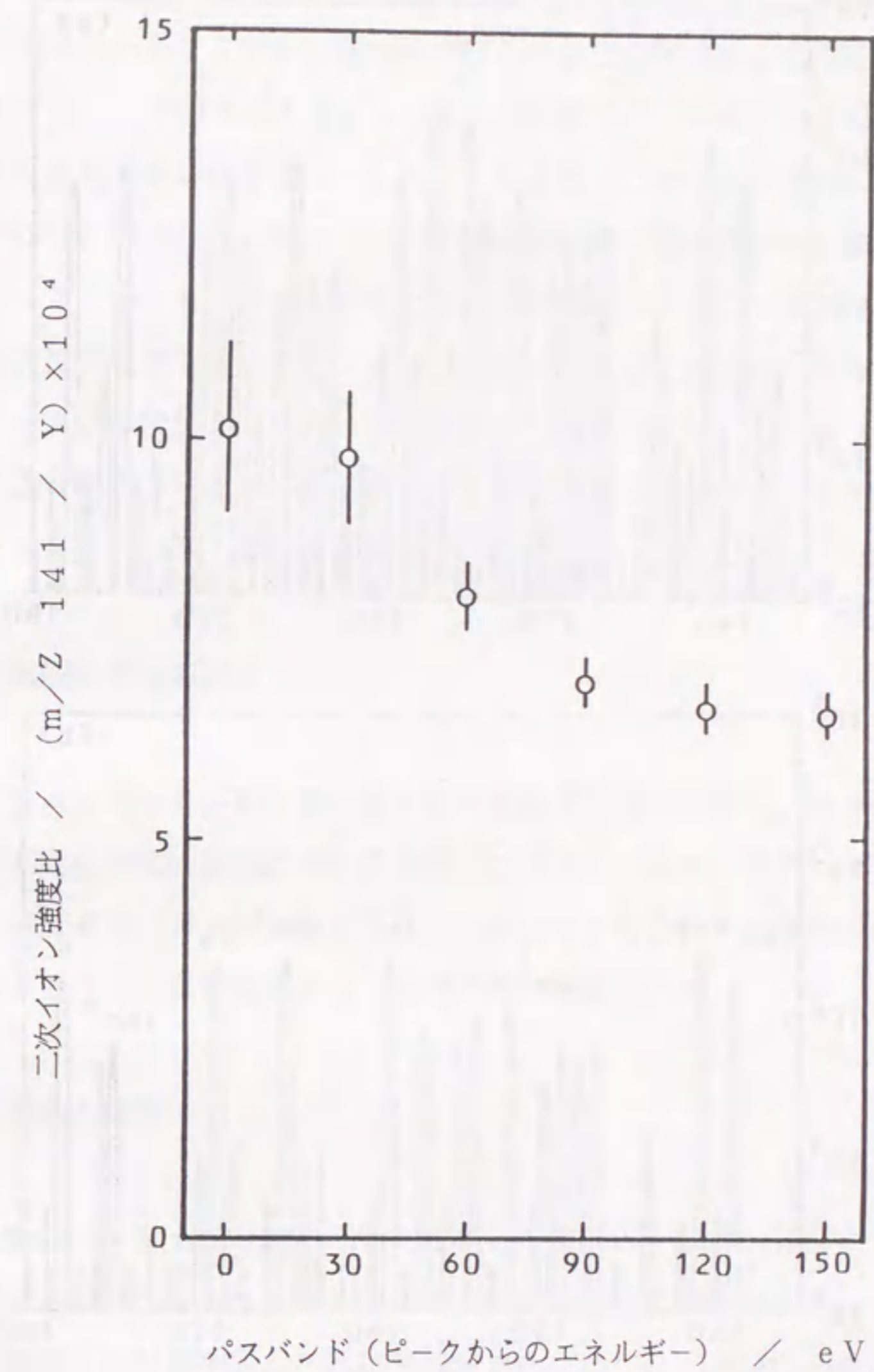


図 4.5 エネルギーフィルタリング法におけるパスバンド（検出エネルギー）と  $m/Z$  141 の  $^{141}Pr^+$  に対する妨害イオン（主として  $YC_3O^+$ ）の低減

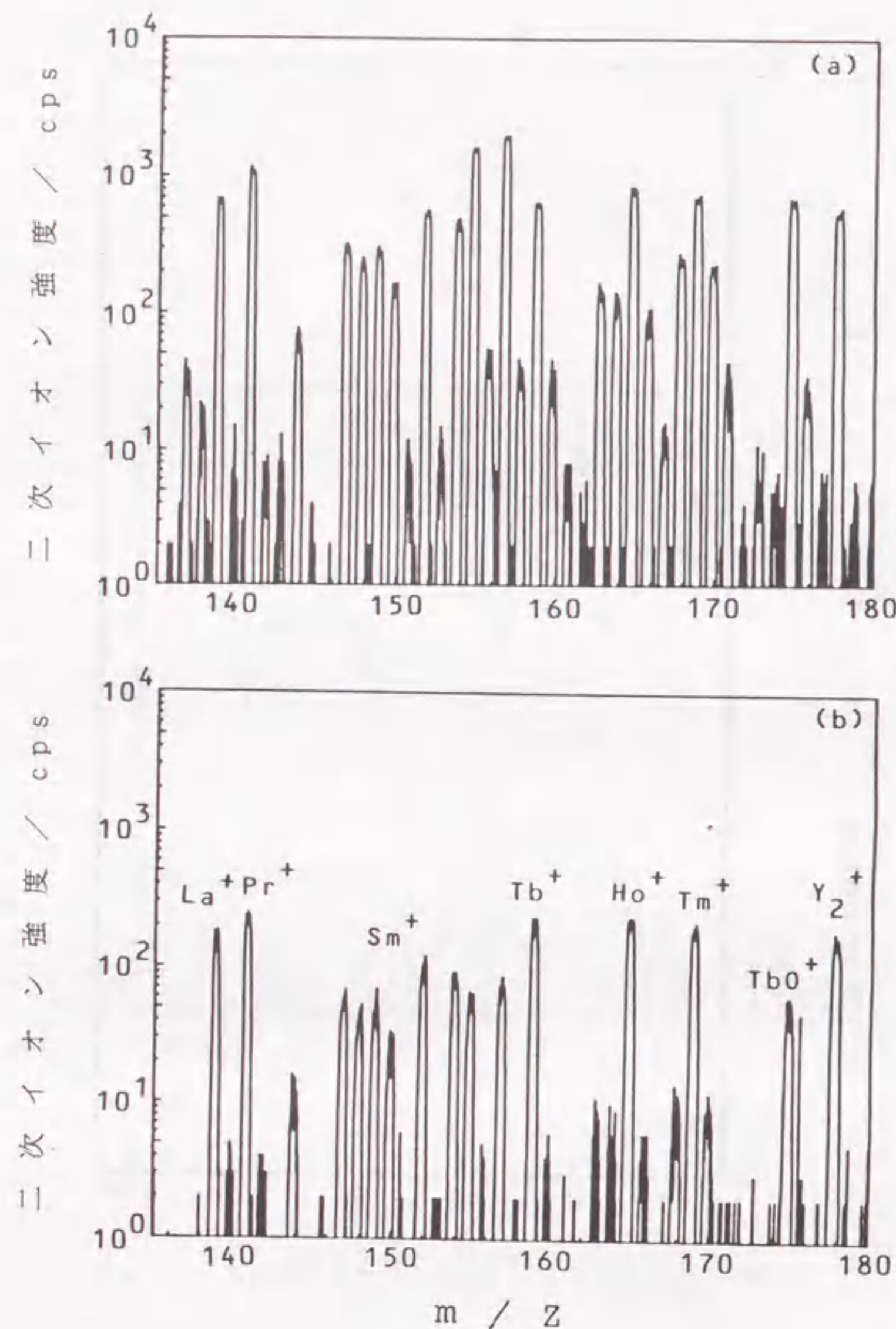


図 4.6 エネルギーフィルタリング法による妨害イオンの低減  
 (a) エネルギーフィルタリングなし (オフセット 0 V)  
 (b) エネルギーフィルタリングあり (オフセット 110 V)  
 試料: 1000  $\mu\text{g/g}$  の各希土類元素を含む酸化イットリウム

る変位) 電圧に相当する。より検出エネルギーの高い方が除去の効率が高くなると同時に二次イオン強度比の再現性が良くなるが、絶対強度が低くなって感度が落ちる。オフセット電圧の小さいところでの、強度比のばらつきは分子イオンの不安定な生成に基づくものであろう<sup>74)</sup>。90 V のオフセット電圧では不十分であることがわかったので 110 V のオフセット電圧をかけることにした。このとき、二次イオン強度はオフセットゼロのときの約 20% に減少した。図 4.6 に 1000  $\mu\text{g/g}$  の希土類元素を含む酸化イットリウムのエネルギーフィルタリング法を用いたときと用いないときのマススペクトルを示す。マトリックスに由来する分子イオンはほとんど除去されているが、共存する希土類元素の分子イオン (酸素付加イオン) は完全に除去されていない。オフセット電圧をさらに増すことによって完全除去が可能であるが、目的の希土類元素の原子イオンの強度が著しく減少して実用的でなくなってしまう。

#### 4. 5 元素間の相対感度

イットリウムに対する各希土類元素の相対感度を表 4.1 に示す。値は測定したそれぞれの希土類元素の自然同位体存在比を考慮して補正してある。軽希土の方が重希土よりもより高い感度を有するようである。正の二次イオンを検出する場合、周期律表の元素全体からみると、希土類元素はかなり感度の良い部類に入る。

#### 4. 6 検量線と精度

図 4.7 に幾つかの希土類元素について作成した検量線を示す。10 から 10000  $\mu\text{g/g}$  の範囲で直線関係が得られた。それぞれの点は 5 回の測定の平均値である。10  $\mu\text{g/g}$  の濃度レベルでの精度 (相対標準偏差) は 15~39% であったが、1000  $\mu\text{g/g}$  の濃度レベルでは 5% 以下であった。二次電子増倍管の過負荷を防ぐために、二次イオンの計数率の上限を  $5 \times 10^5$  cps としてイットリウムと希土類元素を同じ条件で測定したので、希土類元素の濃度の低いところでは僅かな信号強度しか得られないために精度が低下したものと考えられる。主成分であるイットリウムと微量の希土類元素の間の大きな信号強度の差が検量線のさらに低濃度側への延長を妨げる要因である。この問題を解決するためには、主成分のイットリウムについては検出器としてファラデーカップを用いるか、または、

表 4.1 酸化イットリウム中の希土類元素の相対感度と検出限界

元素	相対感度*	検出限界 / $\mu\text{g g}^{-1}$	
		エネルギーフィルタリングあり**	エネルギーフィルタリングなし
La	0.50	0.04	2.5
Ce	0.47	0.02	1.9
Pr	0.55	0.08	3.2
Nd	0.77	0.2	1.3
Sm	0.67	0.1	0.4
Eu	0.84	0.08	0.5
Gd	0.33	0.1	3.3
Tb	0.38	0.04	2.4
Dy	0.42	0.04	3.2
Ho	0.37	0.2	3.3
Er	0.41	0.04	0.8
Tm	0.32	0.1	1.3
Yb	0.30	0.2	2.2
Lu	0.35	0.05	2.5
Y	1.00	—	—

\* Yの感度を1とした(数値が大きいほど高感度)。

\*\*オフセット電圧 110 V。

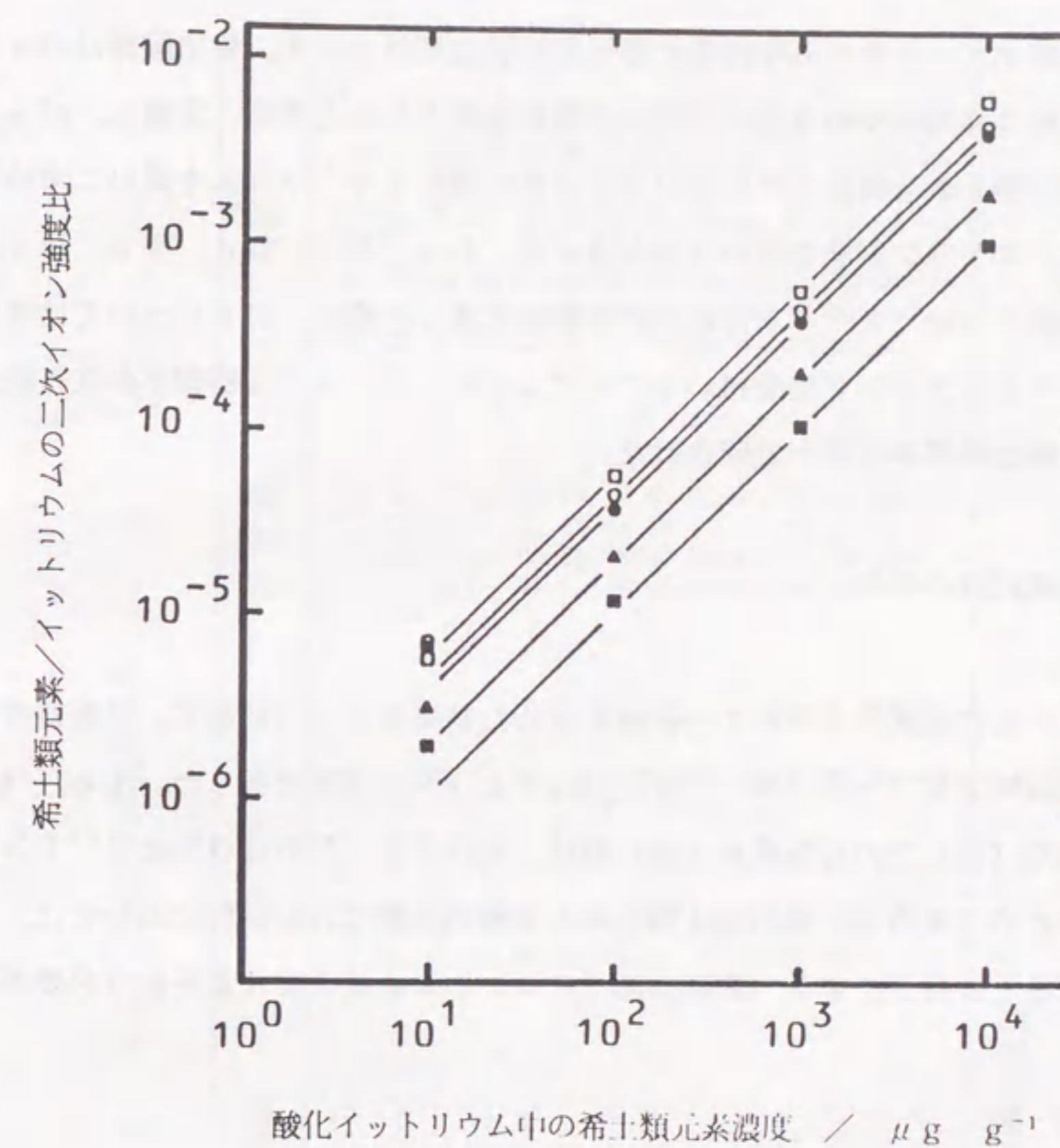


図 4.7 酸化イットリウム中の幾つかの希土類元素について作成した検量線  
(○) La; (□) Pr; (▲) Sm; (●) Ho; (■) Yb.

希土類元素のカウント時間を更に長く設定すればよい。

#### 4. 7 検出限界

表 4.1に酸化イットリウム中の希土類元素の検出限界を示す。検出限界はバックグラウンドの変動の標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える濃度と定義し、バックグラウンドは希土類元素を添加していないブランクの酸化イットリウムを用いて求めた。エネルギーフィルタリング法を用いないときには、La, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Luの各元素についてスペクトル妨害の影響が大きく、特にPrについては著しい。エネルギーフィルタリング法を用いることによって、スペクトル妨害がかなり低減され、1～2桁の検出限界の改善が達成された。

#### 4. 8 合成試料の分析

4.2で述べた合成試料を用いて分析値を求めた結果を表 4.2に示す。分析精度は100 µg/gの合成試料で5.5～23.5%, 1000 µg/gで1.7～10.9%であった。Yb (m/Z 174)とLu (m/Z 175)での分析値が大きいのは、それぞれ<sup>158</sup>GdO<sup>+</sup>と<sup>159</sup>TbO<sup>+</sup>による寄与のためであろう。軽い希土類元素を比較的高濃度含む試料においては、重希土に対する軽希土の分子イオン(酸素付加イオン)による妨害に注意を払う必要がある。

#### 4. 9 要 約

二次イオン質量分析法(SIMS)による酸化イットリウム中の希土類元素の高感度定量分析について検討した。各希土類元素の定量は検量線法によって行い、検量線作成用の標準試料は入手不可能なため化学的方法によって調製した。絶縁物試料に対するチャージアップ対策としては、試料粉末をグラファイト粉末と混合し、錠剤成型することによって導電性を付与した。各希土類元素の一価の原子イオンが存在する質量領域には、マトリックス成分(イットリウム、酸素および炭素)に由来する各種の分子イオンが出現してスペクトル妨害を生じるが、エネルギーフィルタリング法を用いて効果的に低減することができた。通常の測定条件よりも110 V高エネルギー側の二次イオンを検出する

表 4.2 合成試料の分析結果 (µg g<sup>-1</sup>)

元素	添加量	分析値	添加量	分析値
La	100	95	1000	980
Ce	100	105	1000	1020
Pr	100	105	1000	960
Nd	100	109	1000	1010
Sm	100	94	1000	920
Eu	100	102	1000	1000
Gd	100	104	1000	1020
Tb	100	93	1000	930
Dy	100	93	1000	970
Ho	100	97	1000	980
Er	100	102	1000	940
Tm	100	103	1000	990
Yb	100	115	1000	1100
Lu	100	125	1000	1120

\* 5回の測定の平均±標準偏差

(オフセット 110 V) ことで、検出限界は大幅に改善され、0.02~0.2  $\mu\text{g/g}$ の値が得られた。本法によれば、酸化イットリウム中のすべての希土類元素（プロメチウムを除く14元素）を直接に高感度で分析できることを明らかにした。

## 第5章 導電性粉末混合法による酸化アルミニウム中の不純物の定量

### 5.1 緒言

酸化アルミニウム（アルミナ）は機械的、熱的、光学的、電気的、化学的性質などに優れた特性を備えており、構造的あるいは機能性材料として最も普及している代表的なファインセラミックスのひとつである<sup>75)</sup>。耐熱性や高強度性を利用した用途として炉材や研磨材、電気絶縁性を利用した用途としてIC基板やICパッケージあるいは電力輸送用絶縁碍子、耐食性や耐熱衝撃性を利用した用途としてスパークプラグ用絶縁体やMHD（電磁流体）発電用絶縁壁、透明性を利用した用途として高圧ナトリウムランプ用管材やレーザー発振材料などの他にも生体適合性を利用して人工歯根や人工関節などとしての用途に用いられている<sup>76)</sup>。これらアルミナセラミックスの諸特性は原料粉末中の不純物の種類と含有量に影響されるため、キャラクタリゼーションとして微量不純物の定量が重要である。

酸化アルミニウム中の不純物は原子吸光分析法<sup>77-80)</sup>やICP発光分析法<sup>81, 82)</sup>によって定量されている。これらの方法では測定に先立って試料の溶液化が必要であり、試料分解操作にかなりの時間と労力を要する。他方、試料を分解操作なしでそのまま分析する手法として、中性子放射化分析法<sup>83)</sup>、蛍光X線分析法<sup>84)</sup>、DCアーク発光分析法<sup>85)</sup>、スパークイオン源質量分析法<sup>86)</sup>などが用いられているが、装置的、感度的あるいは精度の点でなおも制約がある。

二次イオン質量分析法（SIMS）は固体試料を直接、高感度でしかも全元素を測定できるという特長を有し、材料分析に威力を発揮している<sup>87)</sup>。酸化アルミニウムは絶縁物であるので、SIMSの適用にあたってはチャージアップ対策が必要である。SIMSによる定量分析に関しては、検量線法<sup>40, 41)</sup>、非平衡局所熱プラズマモデルに基づく熱力学的計算法<sup>88)</sup>、試料室の酸素分圧とマトリックスに由来する各種イオンの強度比の関係をを用いる方法<sup>89)</sup>などがあるが、本研究ではその内でも最も信頼性に優れている検量線法を適用した<sup>90)</sup>。実際試料を測定するにあたっては、マトリックス効果を補正するための検量線作成用標準試料が必要である。

本章では、SIMSを用いる酸化アルミニウム中の不純物の定量について検討した。チャージアップに対する対策として第3章において検討した導電物粉末混合法を用いた。検量線作成用標準試料については、物理的方法と化学的方法の異なる2つの方法によって調製し、それらの均質性を評価したうえで、実際試料の分析に用いた。

## 5.2 試薬および試料

アルミニウムの貯蔵溶液(2% w/V)はアルミニウム金属(添川理化学製, 99.999%)を硝酸に溶解して調製した。他の元素の貯蔵溶液として、ガリウムと鉄については和光純薬工業製原子吸光分析用標準液、チタンについてはMerck製 Titrisol(いずれも1 mg/ml)、その他の元素については各元素の試薬特級の硝酸塩を硝酸に溶解して調製した(2% w/V)。硝酸は和光純薬工業製精密分析用を用いた。

検量線作成用標準試料は2つの異なる手段によって自作した。ひとつはそれぞれの元素の酸化物粉末を酸化アルミニウム粉末と機械的に混合する物理的調製法、いまひとつは溶液状態で混合し、乾固の後、焼成して酸化物粉末を得る化学的調製法である。後者の要領は次の通りである。適宜希釈した所要量の各元素の貯蔵溶液とアルミニウムの貯蔵溶液をアルミナるつぼ(純度99.9%以上)にとり、ホットプレート上で蒸発乾固させた後、1200℃で20分間焼成した。焼成物中の小塊をメノウ製乳鉢と乳棒で砕いた後、プラスチック容器に移しプラスチックボールを入れてSpex製8000型ミキサー／ミルで解砕、混合した。試料の不純物元素の濃度範囲は1~500 µg/g(原子重量比)である。調製した標準試料の均質性を評価するための基準として、NIST SRM 699 Aluminaを用いた。また、実際試料として用いた酸化アルミニウム粉末は関東化学製(カタログ番号 01173)、片山化学製(同 01-2810)および和光純薬製(同 012-01965)の3種である。

それぞれの試料は第3章で述べた導電物粉末混合法によってグラファイト粉末と混合し、錠剤に成型して測定に供した。

## 5.3 バックグラウンド

どのような分光学的手法についても言えることであるがバックグラウンドの生成には特段の関心を払う必要があり、SIMSにおいても例外ではない。ここでは、グラファイト

に由来するバックグラウンド信号について検討した。グラファイトからは炭素の単原子イオン $C^+$ の他に $C_2^+$ と一次イオンに由来する $O_2^+$ が出現し、また、グラファイトと混合したNIST SRM 699 Aluminaからは $Al^+$ の他に $Al^{2+}$ 、 $AlC^+$ 、 $AlO^+$ あるいは $Al_2O^+$ などの各種の分子イオンが出現した。 $C_2^+$ は $Mg^+$ 、 $AlC^+$ は $K^+$ とそれぞれスペクトル重なりを生じるであろう。その他のクラスターイオンや分子イオンはスペクトル妨害の原因とはならなかった。本章での実験に用いた装置(日立製 IMA-2)では、質量分解能が200であり、しかもエネルギーフィルタリングの適用ができないため、これらのスペクトル妨害を回避することができなかった。それゆえ、 $Mg^+$ と $K^+$ の信号強度を記録する際にはバックグラウンドの信号強度を差し引いて補正した。

## 5.4 標準試料の均質性

5.2で調製した標準試料の均質性を評価するため、カルシウムと鉄についてマトリックスであるアルミニウムとの強度比を測定し、NIST SRM 699 Aluminaを用いて得られた値と比較した。この2つの元素を選んだのはNIST SRM 699 Aluminaでの含有量が比較的高いからであり、また、この2つの元素は不純物としてもポピュラーである。試料上の異なる5~8点を測定したときの測定結果を図5.1に示す。 $Ca/Al$ 強度比のばらつき(相対標準偏差)はNIST SRM 699 Alumina、化学的調製法、物理的調製法によって作製した試料について、それぞれ9.1、9.4、60.6%であった。Morganら<sup>41)</sup>によって報告されているガラスおよび粘土粉末(NIST SRM 89, 91, 93a, 98)について得られた二次イオン強度の再現性が20%以下であることを考慮すると、化学的調製法によって作製した試料はNIST SRM 699 Aluminaと同程度の均質性で、SIMSの標準試料として利用可能であると判断できる。

## 5.5 不純物元素の元素間の相対感度

図5.2に化学的調製法によって作製した、各元素を250 µg/g含む標準試料を用いて測定した各元素のアルミニウムに対する相対感度を示す。縦軸はアルミニウムを1とした相対感度で、同位体存在比を考慮して補正してある。数値が高いほど感度がよい。得られた元素間の相対感度はNIST SRM 466 Low-Alloy Steelで報告されている値<sup>48)</sup>とよく

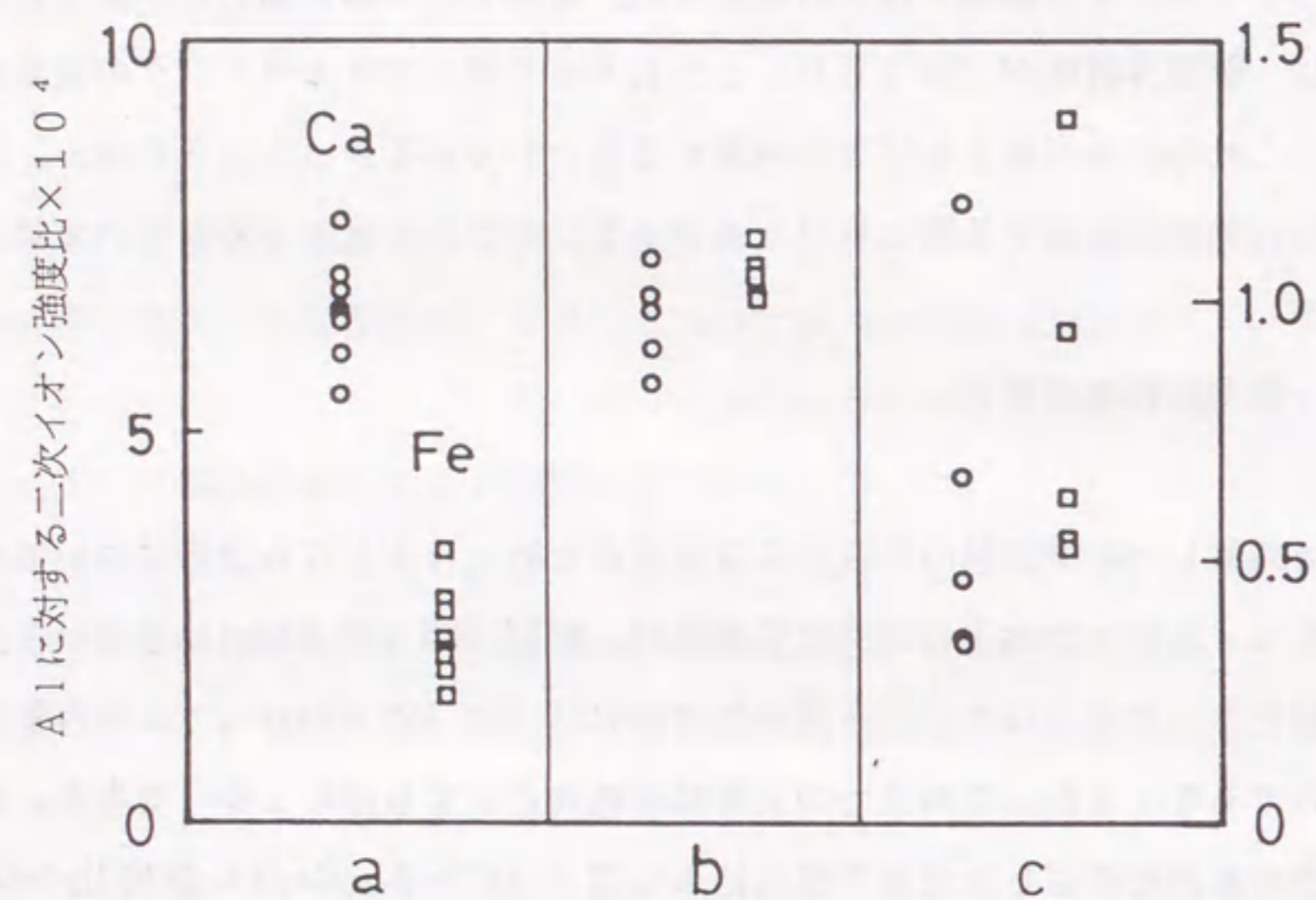


図 5.1 酸化アルミニウム中のアルミニウムに対するカルシウムと鉄の二次イオン強度比の再現性 (標準試料の均質性の評価)  
 a: NIST SRM 699 Alumina; b: 化学的調製法によって作製した標準試料; c: 機械的混合法によって作製した標準試料.  
 Ca濃度 a: 257  $\mu\text{g/g}$ ; b, c: 250  $\mu\text{g/g}$ .  
 Fe濃度 a: 91  $\mu\text{g/g}$ ; b, c: 250  $\mu\text{g/g}$ .

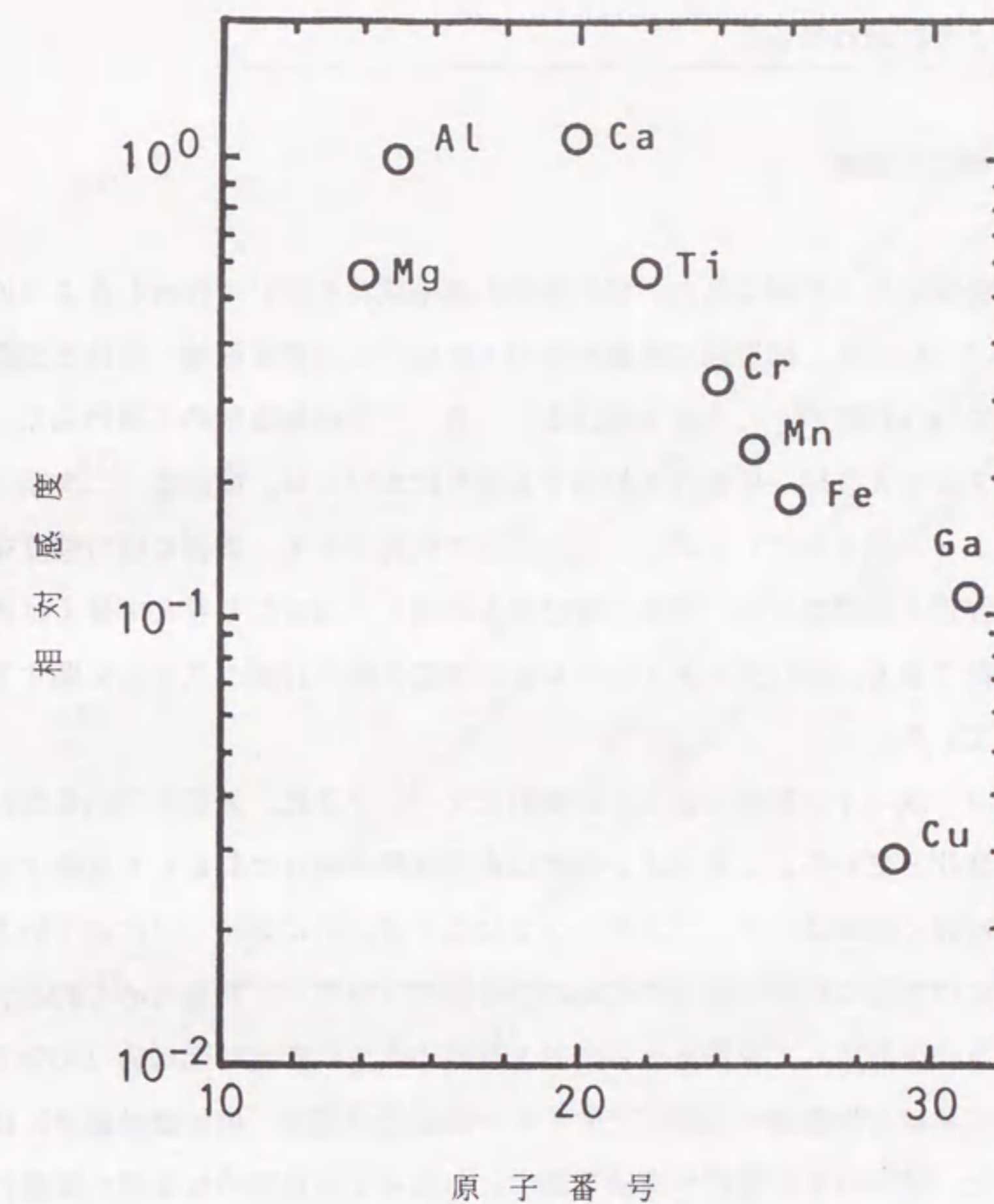


図 5.2 酸化アルミニウム中の各元素のアルミニウムに対する相対感度

似ている。マトリックス効果はSIMSにおける定量分析を困難にしている問題のひとつであり、各元素のマトリックスに対する感受性（二次イオン収率）がマトリックスによって大きく異なる現象である。しかしながら、元素相互の比較においては、アルミナ中でも鉄鋼中でも大きくは変わらず、マトリックスによって元素間の感度が逆転するようなことはないように思われる。

## 5. 6 検量線と精度

化学的調製法によって得られた一連の濃度の標準試料を用いて作成した4つの元素の検量線を図 5.3に示す。検量線の直線範囲の上限は更に高濃度領域へ向けて20倍、濃度にして10000  $\mu\text{g/g}$ 程度のところまで伸びる。一方、下限は極微量の不純物元素と大量のマトリックス元素とを同一の条件で検出する限りにおいては、検出器（二次電子増倍管）の計数率によって決まってしまう、1  $\mu\text{g/g}$ 程度が限界である。微弱な信号強度を積算したり、高濃度用と低濃度用の2種類の検出器を用意して適宜切り替えて使えばある程度の改善が期待できる。更にダイナミックレンジの広い信号計測システムに関する研究も鋭意行われている。

試料表面は一次イオン照射によって連続的にスパッタされ、表面の凹凸を含む表面状態は刻々と変化している。二次イオン強度は表面状態の変化に対応して変動する。本装置の質量分析計の磁場はステップスキャンではなく連続的にスイープされているので、1回の測定には表面の汚染の除去のための10分間のプレスパッタを含めて約20分を要する。異なる5点を測定して平均をとるので1試料当たりの測定時間は約100分である。一連の測定における検量線の各濃度でのイオン強度比の精度（相対標準偏差）は10%以下に収まった。試料の不均質性や実験期間中にわたっての長期的な装置の調整に基づく変動を考慮に入れた二次イオン信号強度比の全体的な変動は35%以下であった。

## 5. 7 検出限界

表 5.1に酸化アルミニウム中の8元素の検出限界を示す。検出限界はバックグラウンドの変動の標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える濃度と定義した。クロムと鉄の検出限界は図 5.2の各元素間の相対感度から期待される値よりも若干良くない。これは

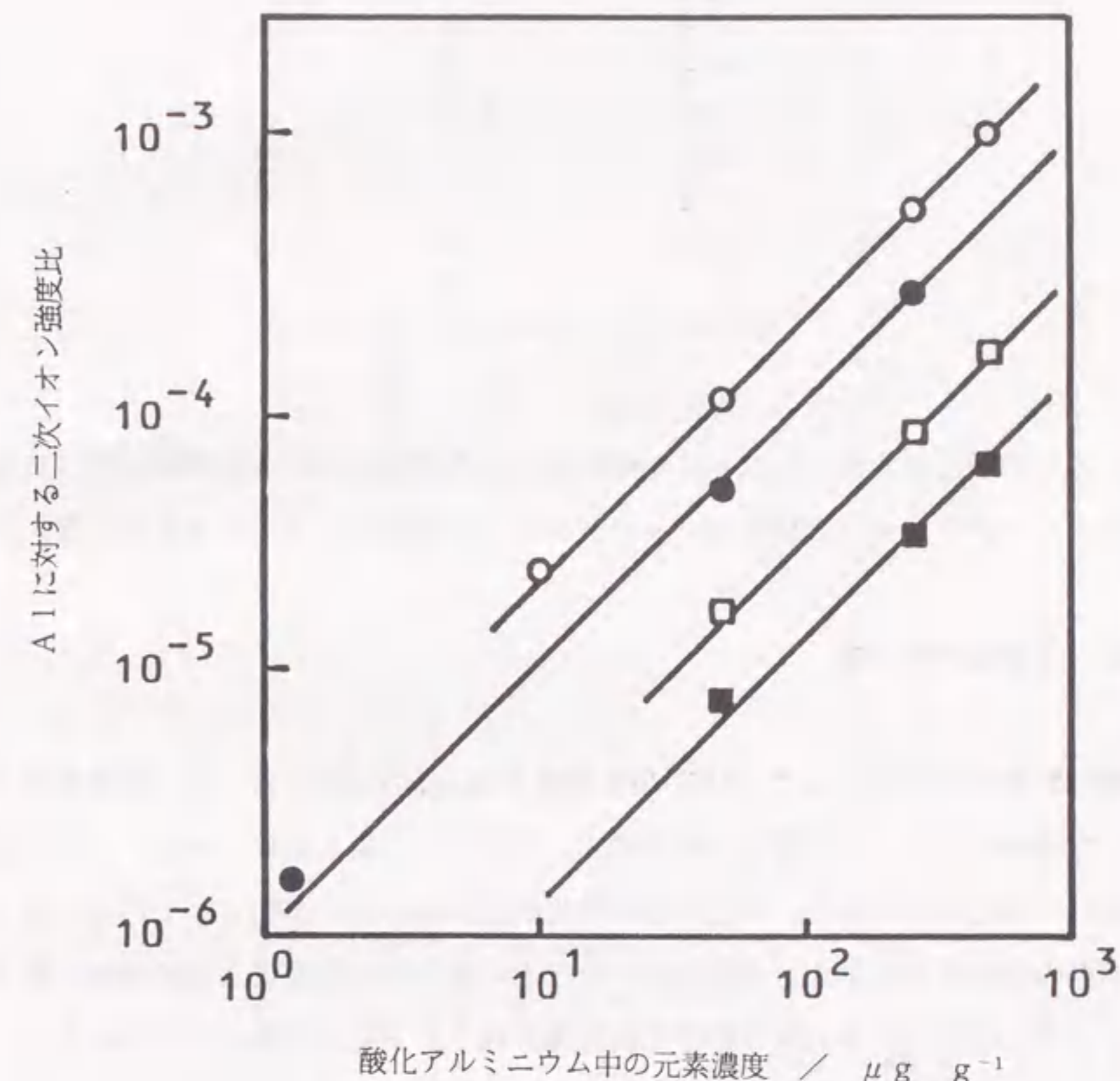


図 5.3 酸化アルミニウム中の幾つかの元素について作成した検量線  
(○) Ca; (□) Fe; (■) Ga; (●) Ti.

表 5.1 酸化アルミニウム中の各元素  
の検出限界

元素	検出限界/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Ca	4
Cr	10
Cu	10
Fe	23
Ga	1
Mg	14
Mn	3
Ti	1

一次イオンの散乱イオンや一次イオン中に含まれる中性粒子による装置内壁（ステンレス）のスパッタリングに起因するバックグラウンド信号によるものであると考えられる。

#### 5. 8 実際試料の分析

実際試料の分析に先立って、NIST SRM 699 Aluminaの分析を行った。結果を表 5.2に示す。参考値としてICP発光分析法によって得られた値も掲げてある。両者共に保証値と良い一致を示しており、本法の信頼性に問題がないことが明らかである。表 5.3に実際試料の分析結果を示す。本法による値とICP発光分析法による値はかなりよく一致している。本法による分析の精度や検出限界はICP発光分析法には及ばない。しかしながら、酸化アルミニウムのような難分解性セラミックスを分解操作なしでそのまま分析できるというSIMSの大きな特長のひとつを活かした応用例であるといえよう。

#### 5. 9 要 約

二次イオン質量分析法（SIMS）による酸化アルミニウム粉末中の不純物の定量について検討した。絶縁物分析の際に問題となるチャージアップ防止のために、グラファイト粉末と混合し、錠剤成型して測定した。定量は検量線法によって行い、検量線作成に必

表 5.2 NIST SRM 699 Aluminaの分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	S I M S			I C P - A E S			保証値
	平	均	±	平	均	±	
Ca	237		± 8	257		± 1	257
Cr	<10			<1			1.4
Cu	<10			1.5		± 0.1	4
Fe	113		±14	96		± 0.6	91
Ga	72		± 7	75		± 0.6	74
Mg	<14			2.7		± 0.02	3.6
Mn	<3			3.3		± 0.02	3.9
Si	-			69		± 7.5	65
Ti	5		± 1	3.6		± 0.1	6

それぞれ5個ずつ分析した値

\* 測定せず

表 5.3 実際試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	関東化学 01173		片山化学 01-2810		和光純薬 012-01965	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
Ca	27	$\pm 4$ (29)	45	$\pm 2$ (49)	29	$\pm 1$ (29)
Cr	<10	(<1)	<10	(<1)	<10	(<1)
Cu	<10	(<1)	<10	(<1)	<10	(<1)
Fe	68	$\pm 4$ (67)	71	$\pm 4$ (78)	62	$\pm 2$ (62)
Ga	72	$\pm 8$ (64)	55	$\pm 8$ (51)	55	$\pm 4$ (49)
Mg	<14	(0.6)	<14	(2.6)	<14	(1.7)
Mn	<3	(0.4)	<3	(0.4)	<3	(0.2)
Ti	17	$\pm 1$ (16)	21	$\pm 2$ (19)	24	$\pm 4$ (18)

それぞれ5個ずつ分析した値  
( )内はICP発光分析法による定量値

要な標準試料は化学的調製法によって作製した。その均質性を評価したところ、NISTの標準試料 (SRM 699 Alumina) と同程度であって、充分に使用可能なことがわかった。NIST SRM 699 Aluminaの分析を行い、ICP発光分析法によって得られた値と保証値との3者の値を比較したところ、良い一致を示した。SIMS分析が正確さにおいても満足し得るものであることを確認した後、実際試料について応用した。カルシウム、鉄、ガリウムおよびチタンの4元素の定量を行ったところ、ICP発光分析法によって得られた値と良く一致した。用いた装置 (日立製 IMA-2) の限界とスペクトル妨害のために、本法による分析の精度や検出限界はICP発光分析法には及ばなかった。しかしながら、より高性能の装置の使用によってこれらの改善が期待されるであろう。SIMSは固体試料を分解操作なしでそのまま測定することができるので、セラミックスのような難分解性試料の分析に好都合である。

## 第6章 導電処理不要のセラミックス粉末の分析

### 6.1 緒言

二次イオン質量分析法 (SIMS) による絶縁物分析においては、チャージアップのために試料処理及び装置的な工夫の両面から種々の対応策が講じられている。このうち、粉末試料に対してしばしば用いられている導電性粉末混合により導電性を付与してチャージアップを防止する方法について、第3～5章において検討した。第3章では導電性粉末として賞用されている高純度グラファイト粉末中に存在する不純物による汚染と試料粉末との不均一な混合によるチャージアップの局在によって、二次イオン信号強度の変動がもたらされることを明らかにした。第4章では酸化イットリウム中の希土類元素の定量に、第5章では酸化アルミニウム中の各種不純物の定量にそれぞれ応用した。希土類のように試薬や雰囲気からの汚染を無視できる場合は問題ないが、酸化アルミニウム中のポピュラーな元素については感度の低下等になお問題を残しており、効果的で汚染の少ない絶縁物粉末試料の分析のための試料調製法が望まれている。

金、スズあるいはインジウムなどの柔らかい金属塊や箔に試料粉末を埋抱する方法やスラリーとして表面に塗布した後、溶媒を除去して表面に残った粉末粒子を測定する方法あるいはコロジオンを張った銅あるいは金製のメッシュに保持して測定する方法などについて試みたものの、いずれも下地の金属中に含まれる不純物によるバックグラウンド信号が大きく、実用的ではなかった。

チャージアップ現象は一次イオンによってもたらされる電荷と試料表面から発生する二次電子と試料の電気抵抗の三者の間の複雑な相互作用によって生じる。試料の電位と試料近傍に形成される電位勾配は試料と試料台の幾何学的配置によって決まり、二次電子の流れを支配する<sup>33, 92)</sup>。二次電子の流れがチャージアップ現象の鍵を握っているので、試料と試料台の適当な幾何学的配置を工夫することによってチャージアップの低減を図ることができるのではないかと考え、試料と試料台の幾何学的配置について種々の検討を重ねた結果、絶縁物粉末試料を測定するための試料のセッティング技法を開発した。この技法は試料の導電処理が不要で、試料の保持およびチャージアップの抑制のため

に金属製ディスクを用いる。本章では、この技法を用いるセラミックス粉末試料の分析について検討した。測定条件の最適化のために重要なパラメーターである試料表面のディスク表面からの深さ、穴の直径、分析点などの諸条件が二次イオンの特性に及ぼす影響について詳細に検討を行うと共に、試料表面から発生した二次電子の流れに着目して、チャージアップに対する抑制メカニズムについても考察を加えた。本法によれば試料の導電性付与のための前処理は一切不要で、また、標準装備のCameca IMS-3Fを用いて通常の装置条件で測定ができ、チャージアップのほとんどない安定でかつ十分な二次イオン強度が得られることを見出した。

### 6.2 試料と試料保持具

絶縁物粉末として酸化ジルコニウム (第一稀元素化学工業製 SSA) を用いた。図 6.1 に試料の保持法を示す。試料粉末をディスク中央の穴に入れ、中央に凸部のついた円盤で上下から挟んで圧力をかけて押し固めた。試料表面のディスク表面からの深さを変えるために、銅あるいはニッケル製のスペーサを用いた。必要な試料量は 50 mg 程度である。試料を保持したディスクを通常のCameca IMS-3Fの試料台のフェイスプレートに接してセットし、一次イオンとして $O^+$ を用いて測定した。

### 6.3 測定パラメーター

二次イオンの特性に影響を与える要因はディスクの穴の直径、試料表面のディスク表面からの深さ、分析点の3つであった。図 6.2 にこれらのパラメーターを表わす。 $a$  はディスクの穴の直径、 $d$  は試料表面のディスク表面からの深さ、 $r$  はディスク表面上における穴の縁からの距離で、穴の縁から中心へ向かっての試料ステージの移動量に対応する。試料上の実際の分析点を求めるのは煩雑であり、また、試料の測定に際して必ずしも求める必然性もないので、簡単のため、分析点を表現するのに  $r$  を用いた。

### 6.4 一次イオンビームの偏向と二次電子収率

$O^+$  一次イオンビームは試料の上方ノーマルから30度の角度で飛来し、試料近傍の電

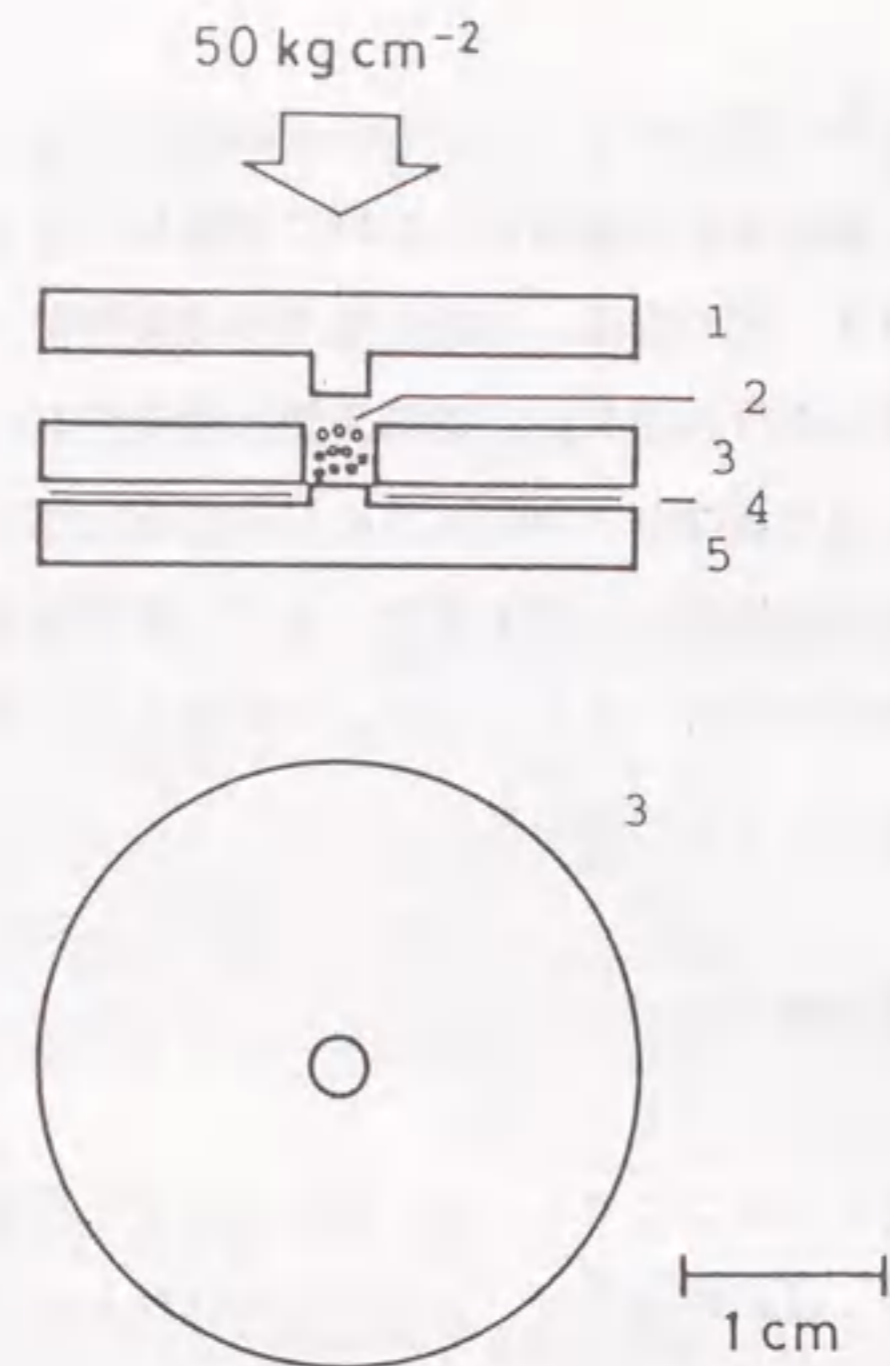


図 6.1 試料保持法  
1 : 上押さえ板 ; 2 : 試料粉末 ; 3 : ディスク ;  
4 : スパース ; 5 : 下押さえ板

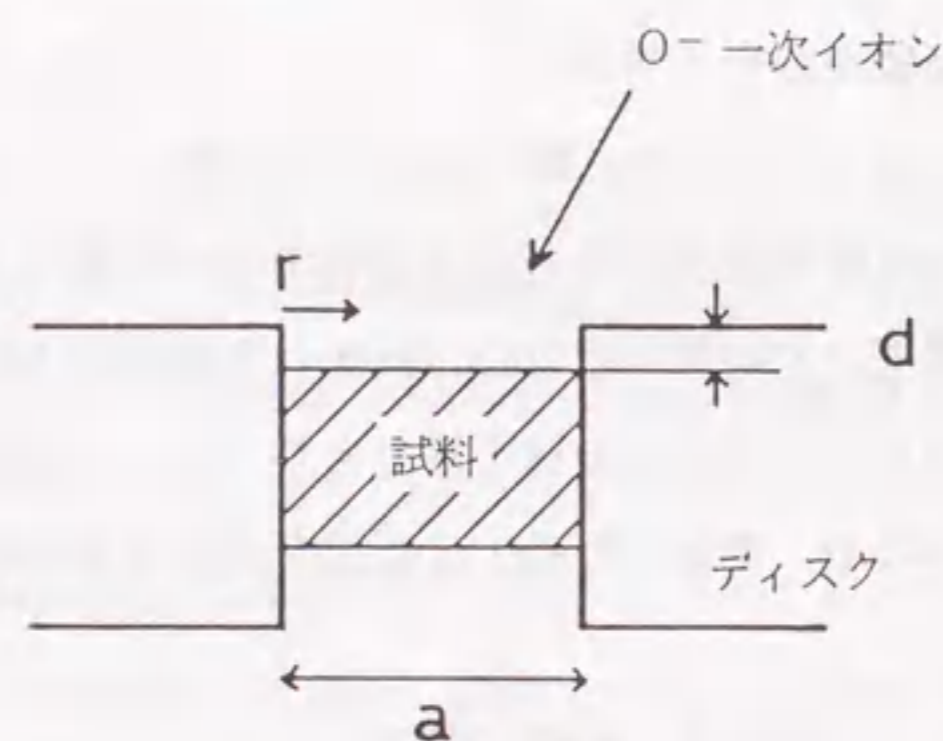


図 6.2 測定パラメーター  
a : ディスクの穴の直径 ; d : 試料表面のディスク面からの深さ ;  
r : ディスク表面上における穴の縁からの距離

場によって偏向を受け試料表面に達する。図 6.3 に  $a = 3 \text{ mm}$  ,  $d = 0.410 \text{ mm}$  のときの一次イオンの偏向方向とその大きさの変化を示す。変化量は試料ステージの移動量とモニタ上の二次イオン像の輝点の移動量との差から求めた。実際の試料上の分析点は  $r$  から試料の埋め込み深さ  $d$  とビームの偏向量だけずれたところにあることに注意する必要がある。ディスクの電位は試料表面の電位より高いので、一次イオンはディスクに向かって偏向される。その程度は壁に近い場所ほど顕著であり、試料ノーマルからの入射角は  $r$  の増大と共に減少する。二次電子収率は入射角が大きいほど大きくなるので、 $r$  が小さいところの方が二次電子収率が大きいものと期待される。図 6.4(a) に  $r$  と  $\text{Zr}^+$  強度との関係を示す。図 6.4(b) は  $r$  を実際の試料上の分析点に換算したプロットである。 $\text{Zr}^+$  強度が二次電子収率のみに依るとすれば  $r$  の増大に伴って単調に減少する曲線になるはずである。しかしながら、 $r$  の大きいところでの  $\text{Zr}^+$  強度の増大は二次電子収率だけでは説明できず、二次電子の流れを考慮する必要があることを示唆している。

## 6.5 二次イオン強度

図 6.5 に異なる  $a$  に対する  $r$  と  $\text{Zr}^+$  強度との関係を示す。 $d$  はほぼ同じに揃えた。 $r$  が小さいところの方が  $\text{Zr}^+$  強度が大きく、また、 $a$  が小さい方がその絶対強度が大きく、強度増加の割合もまた大きかった。 $r$  はディスク表面のレベルで測っているため、 $r$  の非常に小さいところでは一次イオンの多くは穴の壁に当たっているため、 $\text{Zr}^+$  強度は弱くなっている。

図 6.6 に  $d$  と  $\text{Zr}^+$  の相対強度との関係を示す。分析点は穴の中央 ( $r = a/2$ ) である。 $d$  の増大と共に  $\text{Zr}^+$  強度の 3 桁にも及ぶ著しい増大がみられた。一次イオンは斜めの方向から入射しているので、分析点を穴の中央に保った場合、 $d$  が非常に大きいところでは穴の縁に当たってしまい  $\text{Zr}^+$  強度は減少した。また、同一の  $d$  では  $a$  が小さいほどその効果は大きかった。

## 6.6 二次イオンエネルギー分布

二次イオンのエネルギー分布は試料表面の電位すなわちチャージアップの程度に密接な関係がある<sup>51)</sup>。図 6.7 に  $a = 3 \text{ mm}$  の時の  $d$  の変化による  $\text{Zr}^+$  のエネルギー分布を示

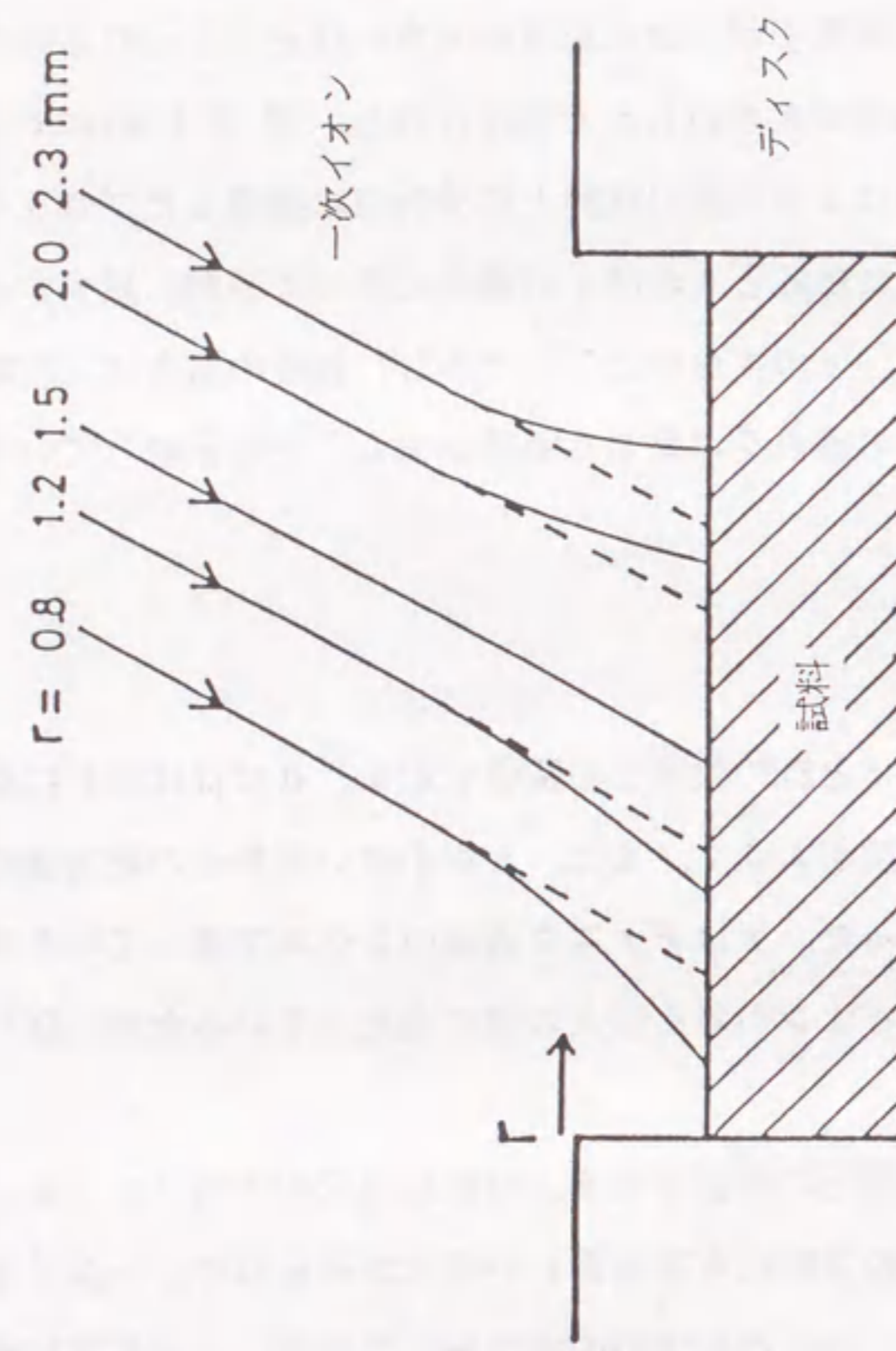


図 6.3 試料上空における一次イオンの偏向  
 $a = 3 \text{ mm}$ ,  $d = 0.410 \text{ mm}$ .

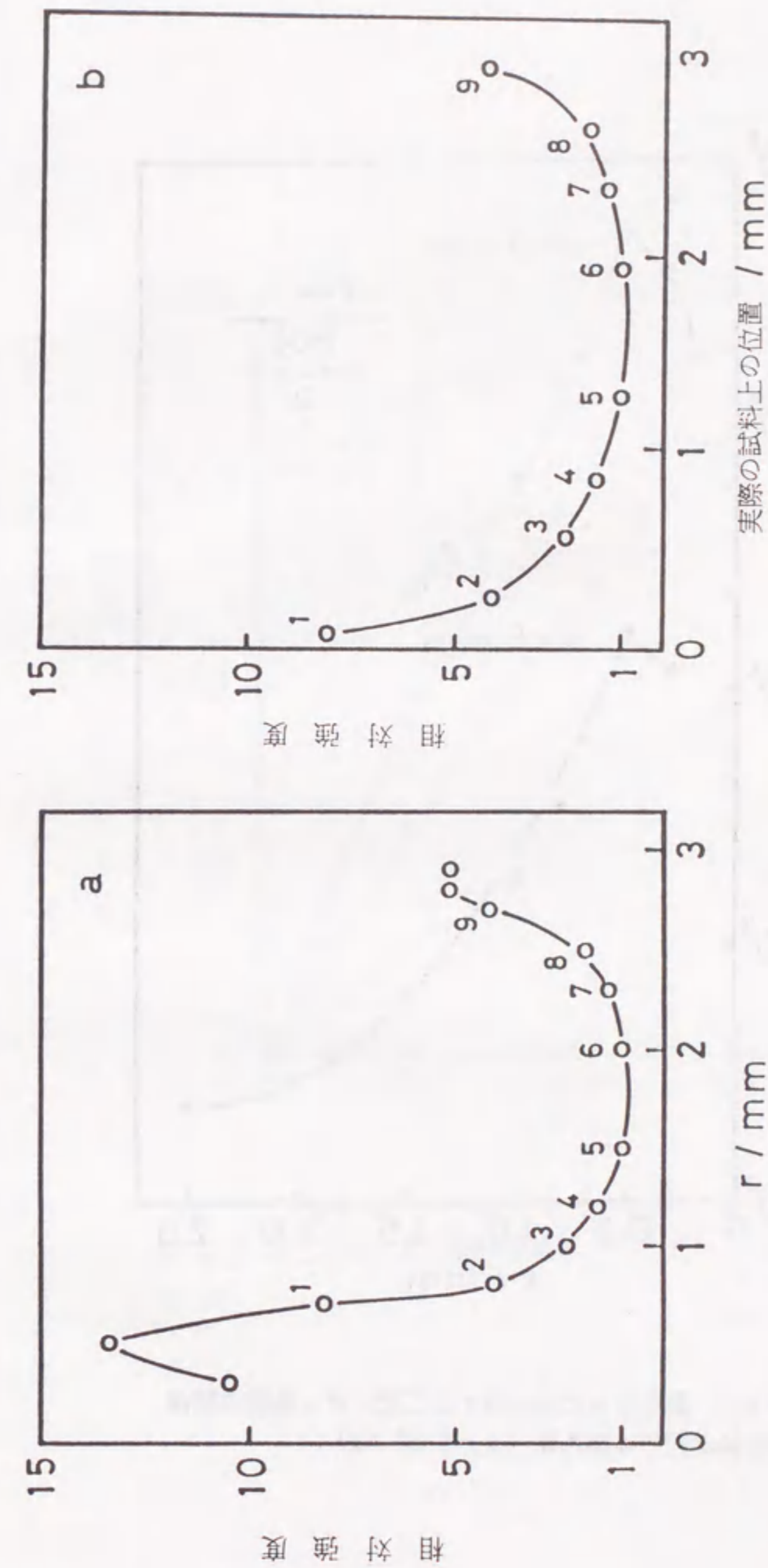


図 6.4 (a)  $r$  と  $Zr + 2$  二次イオン強度, (b) 実際の試料上の位置と  $Zr + 2$  二次イオン強度の関係  
 $a = 3 \text{ mm}$ ,  $d = 0.410 \text{ mm}$ .  
 それぞれの番号は同じ位置の一次イオンビームに対応する.

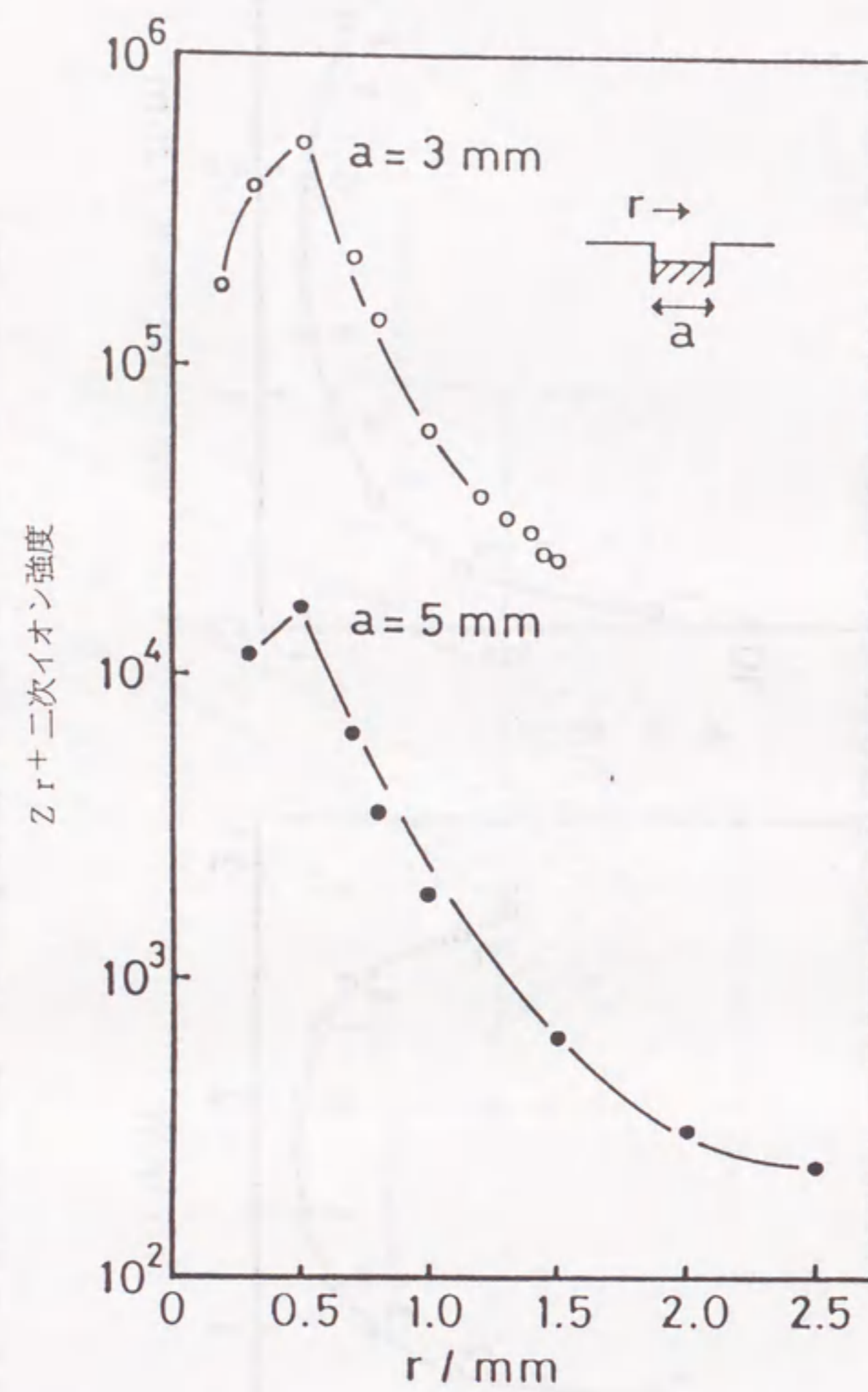


図 6.5 異なる  $a$  における  $r$  と二次イオン強度の関係  
 $d$  はほぼ同じに揃えた ( $d = 0.40$  mm)。

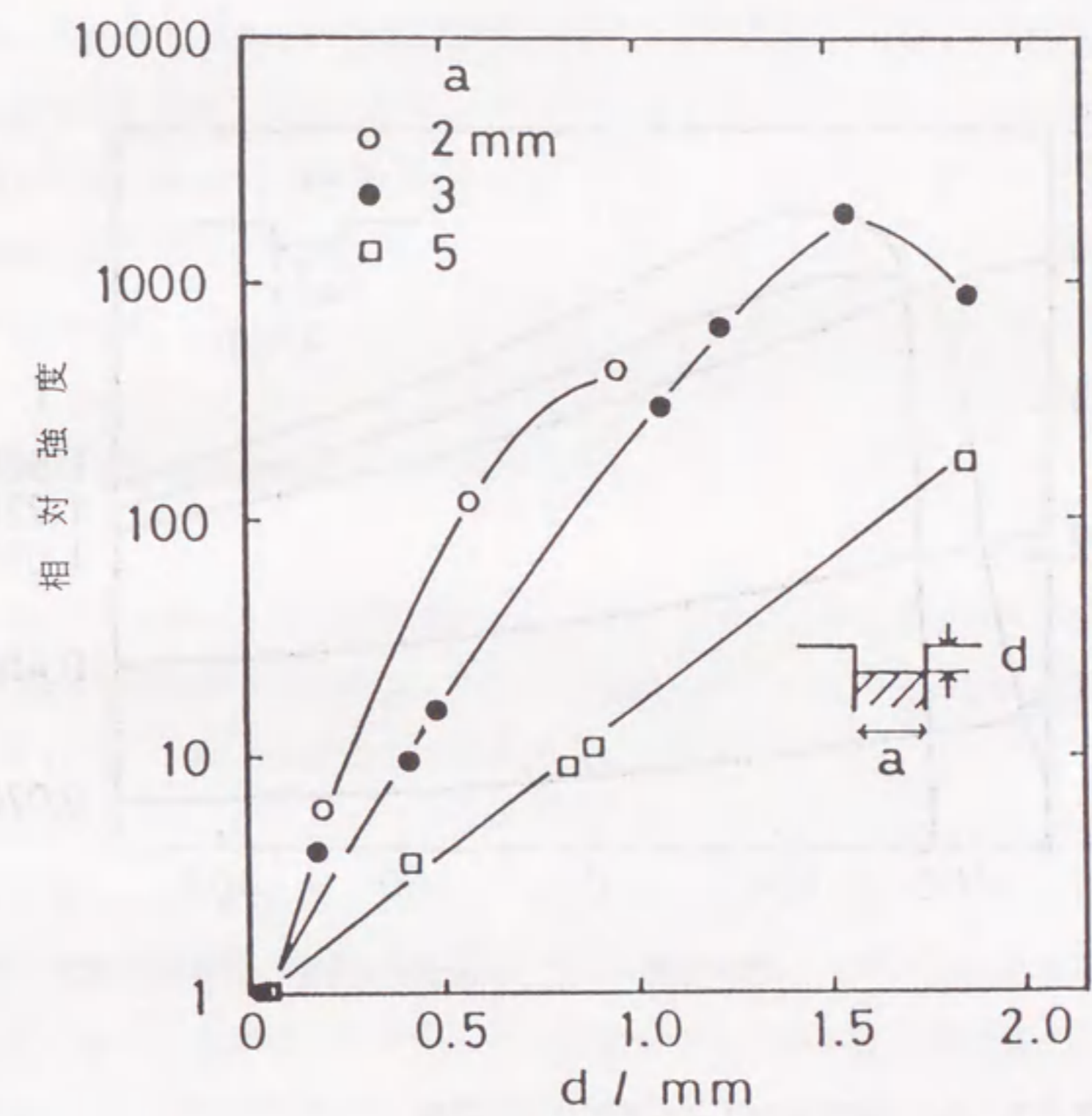


図 6.6  $d$  と二次イオン強度の関係  
 $r = a/2$

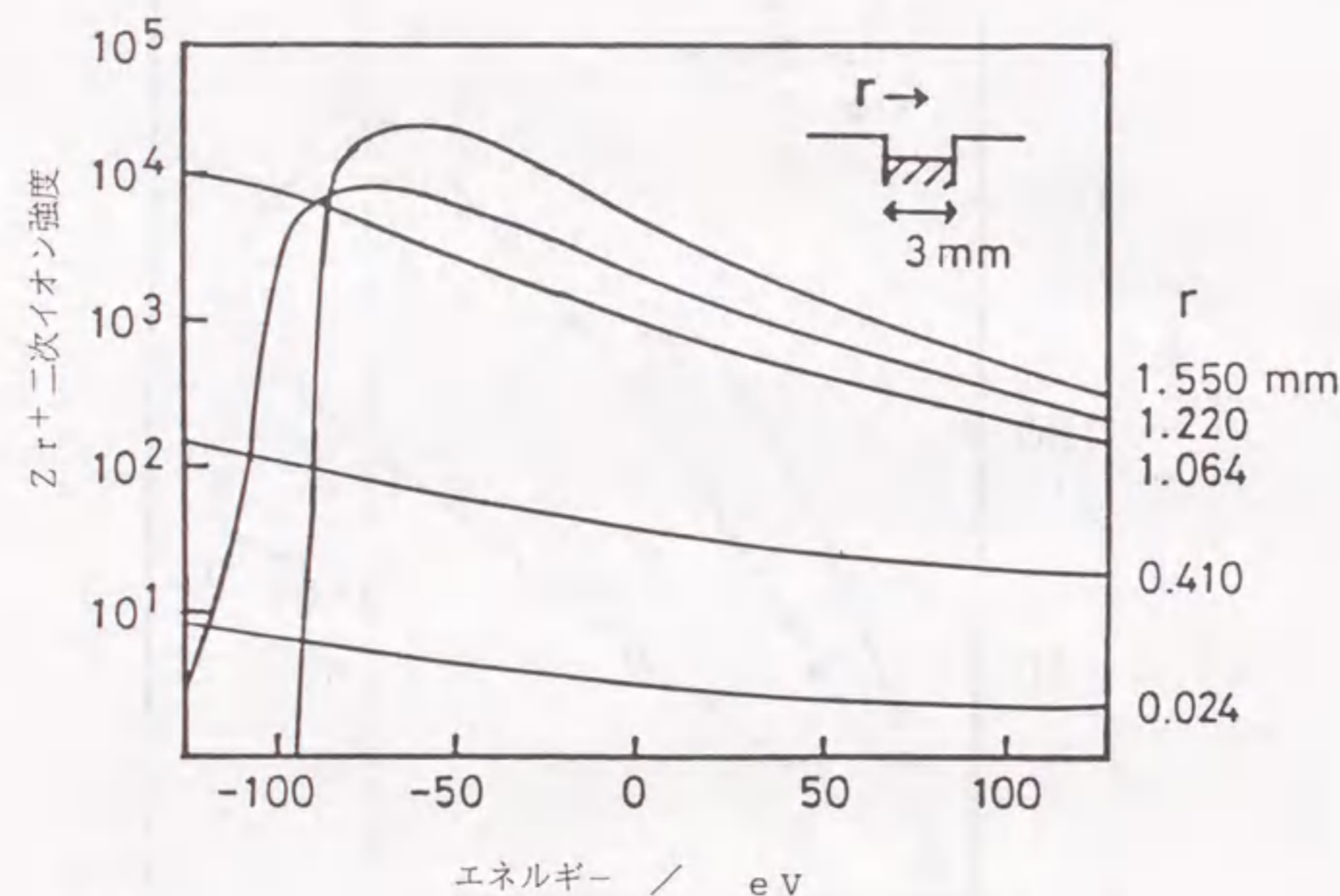


図 6.7 dと二次イオンエネルギー分布の関係  
a = 3 mm, r = 1.500 mm

す。なお、分析点は穴の中央である ( $r = a/2$ )。dが大きくなるにつれて曲線全体が高エネルギー側にシフトして負のチャージアップが緩和されている。dを一定にしたときのrの変化については、rが小さくなるにつれて同様に曲線がチャージアップの小さい方向へシフトした。二次イオンは通常、一定のエネルギーウインドウを通して検出される。このとき検出される二次イオンのエネルギーは通常の引出し電位である4.5 kVに対してチャージアップの電位だけシフトする。二次イオンエネルギー分布は一般にピークの高エネルギー側にテーリングを有するので、負のチャージアップが大きいところでは、わずかしかな存在しないエネルギーが高い領域の二次イオンだけを検出することになり、得られる二次イオン強度は小さくなる。逆に、負のチャージアップがより小さいところでは、ピークを含む領域の二次イオンを検出することになって、大きな二次イオン強度が得られる。

#### 6.7 試料上空の電位勾配と二次電子の挙動

Wernerら<sup>33)</sup>によって、絶縁物試料表面には二次イオンをトラップするポテンシャル井戸 (ion trapping potential well) が形成されていることが示されている。その深さは、Lauら<sup>92)</sup>によれば表面の電荷分布に支配されている。一次イオン照射によって試料表面から発生した二次電子はよりポテンシャルの高い方向、すなわちディスクの穴の壁に向かう。壁に近いほど、また、電位曲線が密なほど強く引きつけられる。二次電子のディスク穴の壁への流れ込みによって、照射位置に一次イオンによって持ち込まれる負電荷のいくらかがキャンセルされ、あるチャージの平衡状態に達し、維持される。前述したように、rの大きなところでの二次電子収率はrの中くらいのところに比べて小さいけれども、ディスク穴の壁の近くで発生した電子の方が遠くで発生した電子よりも、より容易に壁に到達する。図 6.4(a)と図 6.4(b)におけるrの大きいところでの  $Zr^+$  強度の増加は二次電子の流れ易さによって説明することができる。試料表面の電位勾配は電子の挙動を支配している。電位勾配が急なほど、電子はより容易に壁に到達することができる。 $Zr^+$  強度のより小さなa (図 6.5) あるいはより大きなd (図 6.6) における増加はこのような電位勾配による効果で説明される。

## 6. 8 測定の最適条件

以上のように、 $a$ 、 $r$ および $d$ の3つのパラメーターが $Zr^+$ 強度に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。小さな $a$ と $r$ 、大きな $d$ の値において、それぞれ大きな二次イオン強度が得られた。しかしながら、極端に小さなあるいは大きな値においては、一次イオンのディスク表面による遮りや穴の壁からのコンタミネーションの懸念がある。 $a = 2\text{ mm}$ のディスクは試料を埋め込むのに相当の困難さが伴うことから、 $a = 3\text{ mm}$ のディスクが推奨される。このとき、図 6.6によれば $d$ は $0 \sim 1.6\text{ mm}$ の範囲で任意に設定することができる。 $r$ と $d$ は相互依存的なので、 $d$ を大きく設定するほど $r$ の設定可能範囲は狭くなる。 $r$ よりも $d$ の方が二次イオン強度の増大に対してより効果的であるので、 $d = 1.6\text{ mm}$ として $r$ の小さなところで測定を行えばよい（図 6.5と図 6.6参照）。

## 6. 9 分子イオンの低減

少数の元素から構成されている簡単なマトリックスの試料の場合には、以上に述べたように注目する元素の原子イオン強度が最大になるように $r$ と $d$ を設定すればよい。しかしながら、多くの元素を含む複雑なマトリックスをもつ試料の場合には、分子イオンによるスペクトル妨害に注意を払う必要がある。一般に分子イオンは原子イオンよりもシャープなエネルギー分布を有することから、エネルギーフィルタリング法<sup>37)</sup>あるいは Specimen Isolation method (SI法)<sup>93)</sup>によって高エネルギー領域の二次イオンを検出することで効果的に低減することができる。図 6.8は $r$ を一定( $r = a/2$ )にしたときの $d$ の違いによる分子イオン/単原子イオンの比率を示したものであるが、より小さな $d$ が分子イオンの低減に効果のあることがわかる。 $d$ を一定にしたときの $r$ の違いによるそれは図 6.4(a)と同様の傾向を示した。これは、小さな $d$ においては負のチャージアップが大きいために、比較的高エネルギー領域の二次イオンが検出されるためである。分子イオンの低減は、特に、地学試料のような多様な分子イオンが出現する試料において重要である<sup>94)</sup>。しかしながら、常に原子イオンの強度の低減を伴うので分析感度は低く、分子イオンによる妨害が軽微な質量領域での微量元素の測定には不向きである。この場合は $d$ が大きく、 $r$ が小さいところでの測定の方が感度の点で優れている。感度と分子イオンの低減は裏腹であり、場合に応じた $d$ と $r$ の設定によって、よ

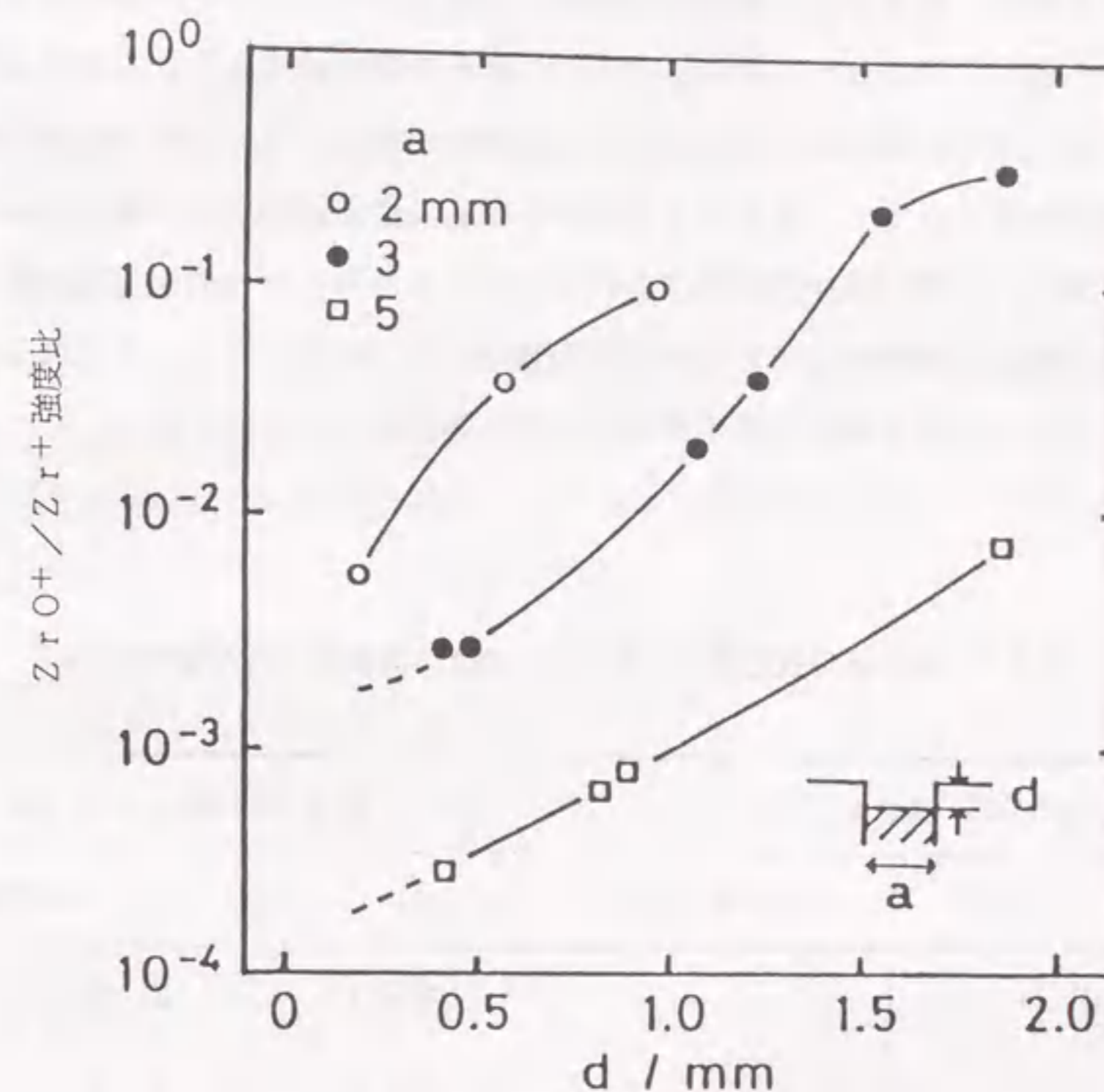


図 6.8  $d$ と分子イオン/原子イオン強度比の関係  
 $r = a/2$

り質の高いデータを得ることができよう。

## 6. 1 0 定量分析の可能性

表 6.1に同一試料の同一場所でのZrの酸素付加イオン／単原子イオンの比の繰り返し測定の結果を示す。非常によい再現性は試料表面のチャージバランスがうまく保たれていることを示唆している。比もさることながらそれぞれの強度もまた再現性よく測定された。dとrの設定誤差と信号強度の変動を見積もったところ、dが0.400 mmとなるように12回試料をセッティングしたときに得られたdの値は $0.415 \pm 0.025$ mm (相対標準偏差5.9%)，半径100  $\mu$ m内の異なる11点におけるばらつきは同5.8%であった。rを $\pm 100 \mu$ mの精度で設定することはさほど困難なことではない。本法は定量分析に対して用いることのできる再現性を有するものと考えられる。

表 6.1 rとdの設定値と二次イオン強度の再現性 (相対標準偏差)

r=1.500 mm, a=3 mm		d=0.586 mm, a=3 mm	
d/mm	ZrO <sup>+</sup> / Zr <sup>+</sup> の再現性/% *	r/mm	ZrO <sup>+</sup> / Zr <sup>+</sup> の再現性/% *
0.170	1.9	1.800	2.2
0.410	1.5	1.500	2.3
0.586	2.3	1.200	1.2
1.064	8.2	0.900	4.3
1.220	6.1	0.600	1.6

\* それぞれ10回ずつ測定したときの相対標準偏差

## 6. 1 1 要 約

二次イオン質量分析法 (SIMS) による導電処理不要のセラミックス粉末の分析法について述べた。試料を金属製ディスクの穴にある深さで埋め込んで保持して測定することによって、チャージアップが抑制されて、通常の保持法と比較して3桁高く、かつ安定な二次イオン強度を得ることができた。その際の重要なパラメーターは試料表面のディスク表面からの深さ、分析位置のディスクの穴の壁からの距離、ディスクの穴の径であった。これらのパラメーターを適当に選ぶことによって、スペクトル妨害の原因となる分子イオンの低減にも効果的であることが判明した。チャージアップの抑制メカニズムについては、試料表面から発生する二次電子の流れが重要な役割を果たしていることを明らかにした。本法は試料に対する前処理が不要で、また、Cameca IMS-3Fに何等改造を加えることなく適用することができ、簡便かつ効果的である。また、本法は従来より適当な保持方法がなかった粉末試料に対して極めて有効な保持方法であり、塊の試料に対しても同様に測定が可能で、応用範囲は広い。

## 第7章 サンプルバイアスシフト法を用いるセラミックス焼結体の分析

### 7. 1 緒 言

チャージアップは二次イオン質量分析法 (SIMS) で絶縁物を分析する場合に生じるやっかいな問題である。それは導電性を持たない多くの有用な材料に対するSIMSの応用の進展を妨げてきた。この問題を克服するために試料処理と装置的対応の両面から種々の方法が開発され、適用されてきている。

第3章では粉末試料を対象としてしばしば用いられている導電性粉末混合法について基礎的な検討を行い、不純物分析の問題点について明らかにした。その結果を踏まえ、第4章と第5章では酸化イットリウム中の希土類元素の定量、酸化アルミニウム中の不純物元素の定量についてそれぞれ検討した。第6章では導電処理不要のセラミックス粉末の分析法として開発した、金属製ディスクに粉末試料を保持して測定する方法について検討を加えた。以上はすべてチャージアップの防止を目的として試料処理の観点に立ってのアプローチであった。

他方、装置的な対応として用いられている、二次イオン引出しのために試料台に印加する電圧 (サンプルバイアス電圧) をチャージアップに応じて適当にシフトさせるサンプルバイアスシフト法は、試料処理における汚染や装置の大がかりな改造を伴わない効果的な方法のひとつである<sup>95)</sup>。Appelhausら<sup>47)</sup>は二次イオン引出しレンズの極性を素早く反転させることによってチャージアップを解消する巧みな方法を開発した。四重極型SIMSのためのその方法は効果的で簡便であることが示されたが、残念なことにセクタ型SIMSに対しては二次イオン引き出し電界が高いために適用できない。本実験で用いたCameca IMS-3Fのようなセクタ型装置では、正の二次イオン検出の際には接地された二次イオン引出し電極に対して通常+4.5 kVのサンプルバイアス電圧が印加されている。チャージアップはスペクトロメーターのある値に設定されたエネルギー幅 (エネルギーウインドウ) を通過する二次イオンのエネルギーを変化させるので、チャージアップの程度に応じて二次イオン信号の減少が観測される。そのエネルギーウインドウの位置補正はサンプルバイアスを電氣的にあるいはエネルギースリット (第2章, 図 2.2参照)

を機械的にシフトさせることによってなされるが、標準的な調整範囲は両者を併用しても200 V程度までである。これではほとんどの絶縁物に対しては充分ではない。

本章ではチャージアップ対策として、起こったチャージアップを如何に補正するかという観点に立ち、絶縁物をチャージアップのない場合と同じ状態で測定するための装置的なアプローチとして、大幅なサンプルバイアスシフト法 (Extreme Sample Bias Shift method, ESBS法) を提案した。本法はチャージアップによって生じる試料表面の電位の変化をサンプルバイアス電圧を従来の調整範囲より大幅に拡大することによって、効果的に補正しようというもので、実質上チャージアップのない状態と同じように絶縁物分析が可能なが判明した。チャージアップの安定性、チャージングポテンシャル、試料上の分析点と二次イオンの諸特性との関係、絶縁物に特有な試料表面のポテンシャル井戸等について詳細な基礎的検討を行った。

### 7. 2 試 料

用いた試料は鳴海製陶製酸化ジルコニウム (ジルコニア)、ファインセラミックスセンター製リファセラム ALI酸化アルミニウム (アルミナ) および日本セラミックス協会製JCRM R 011窒化ケイ素の各焼結体である。それぞれの試料をダイヤモンドカッターで5 mm角の小片に切り出し、3  $\mu$ mのダイヤモンドペーストをしみ込ませた円盤上で研磨した。汚染を除去するために、1規定の硝酸と蒸留水で洗浄した後、試料ホルダー上の直径3 mmの穴の開いたタンタル製のフェイスプレート (厚さ 0.5 mm) に接して保持した。図 7.1に試料の保持方法を示す。サンプルバイアス電圧は試料台に、また、フェイスプレートにも印加されている。一次イオンとして酸素負イオンを照射し、正の二次イオンを検出した。

### 7. 3 チャージアップの安定性

チャージアップ現象は一次イオンによってもたらされる電荷と試料表面から発生する二次電子と試料の電気抵抗の三者の間の複雑な相互作用によって生じる。ESBS法はチャージアップによって変化した試料表面の電位を試料台を通してサンプルバイアス電圧を調整することによって補正しようというものである。そのためには、チャージアップの

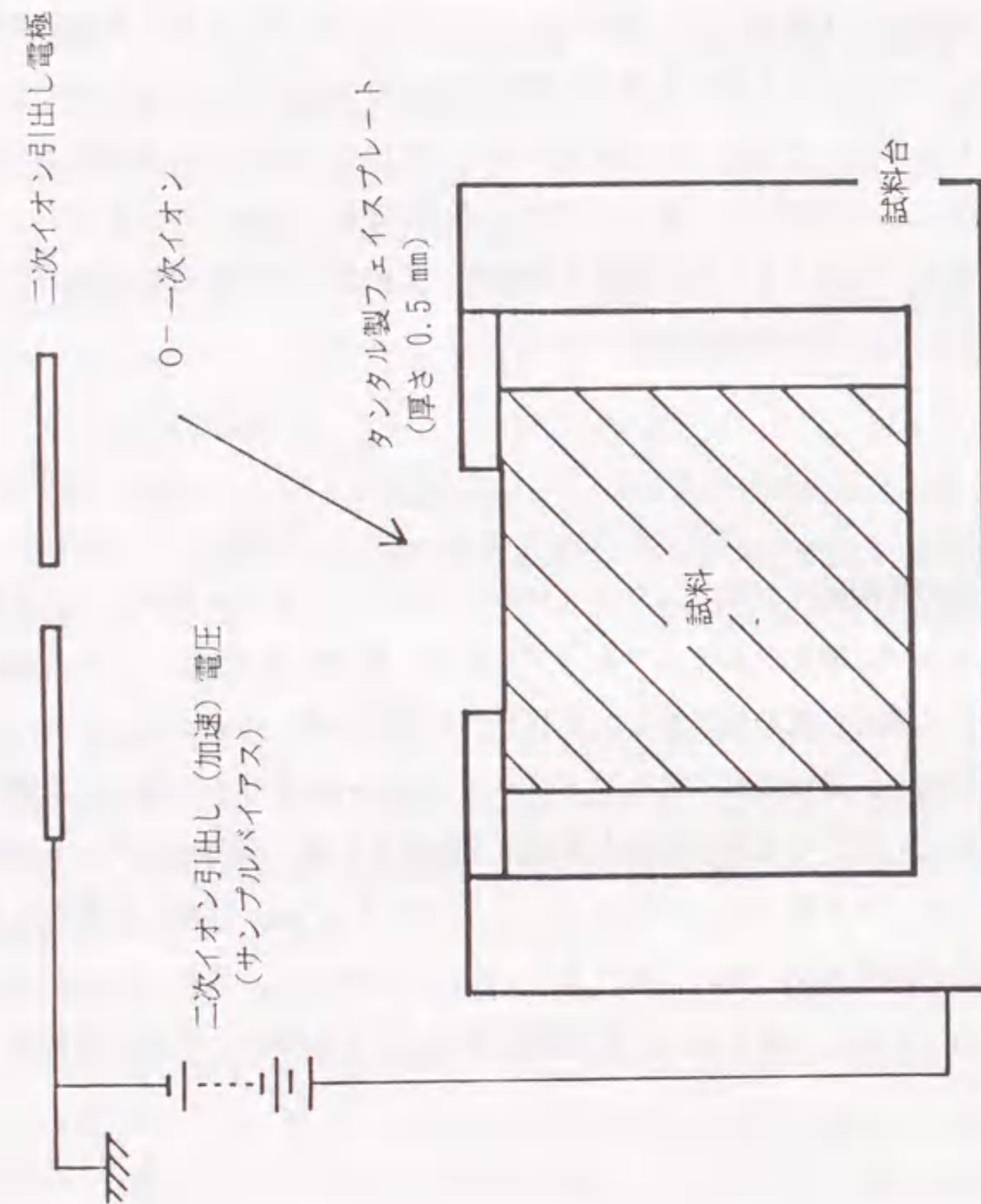


図 7.1 試料の保持方法

定常状態が得られる装置条件の検討が必要であり、安定な測定条件を得るための一次イオンの選択（酸素負イオンあるいは酸素正イオン）についてまず検討した。

7. 3. 1 酸素負イオン照射 この場合に限って安定な測定が可能であった。負の一次イオンによって試料表面には負のチャージアップが生じるものと期待される。その際、試料表面からの二次電子の放出と試料と試料台との間のリーク電流の両方によって、試料から負電荷が持ち出され、負電荷に対する補正機構が働くため、チャージアップの定常状態が達成される。チャージアップは安定しているので、二次イオンの特性の定量的評価をすることができた。サンプルバイアス電圧を増加させてチャージアップのために低下した試料表面の電位を補正することによって、最もチャージアップの影響の小さい測定条件を見いだすことが可能であった。

7. 3. 2 酸素正イオン照射 この場合は正のチャージアップが生じるものと予測される。もし、定常的なチャージアップが得られるのなら、酸素負イオンの場合とは逆にサンプルバイアス電圧を減少させることによって、チャージアップが補正できるであろう。しかしながら、試料表面から発生した二次電子は試料にもたらされた正電荷の低減に寄与しないので、試料から試料台へ向かっての電荷のリークのみではチャージバランスを維持できそうにない。実際、時間と共に正のチャージアップが増大し、定常状態には達しなかった。付属の電子銃を使用することで事態の改善を図ることはできたが、安定な測定条件の維持はなお困難であった。また、試料表面への20 nmの金蒸着を試みたが効果はなかった。

以上のことから、一次イオンとして酸素負イオンを用い、正の二次イオンを検出したときにチャージアップの定常状態が実現され、ESBS法による安定な測定が可能であることがわかった。

#### 7. 4 チャージングポテンシャル

10 eVのエネルギー幅でサンプルバイアス電圧をスキャンすることによって二次イオンエネルギー分布曲線を得た。チャージアップが生じていない場合に印加されている、通常のサンプルバイアス電圧である+4.5 kVからのピーク位置のずれからチャージングポテンシャルを見積もった。

チャージングポテンシャルは試料の分析点によって変化した。図 7.2に分析点とチャ

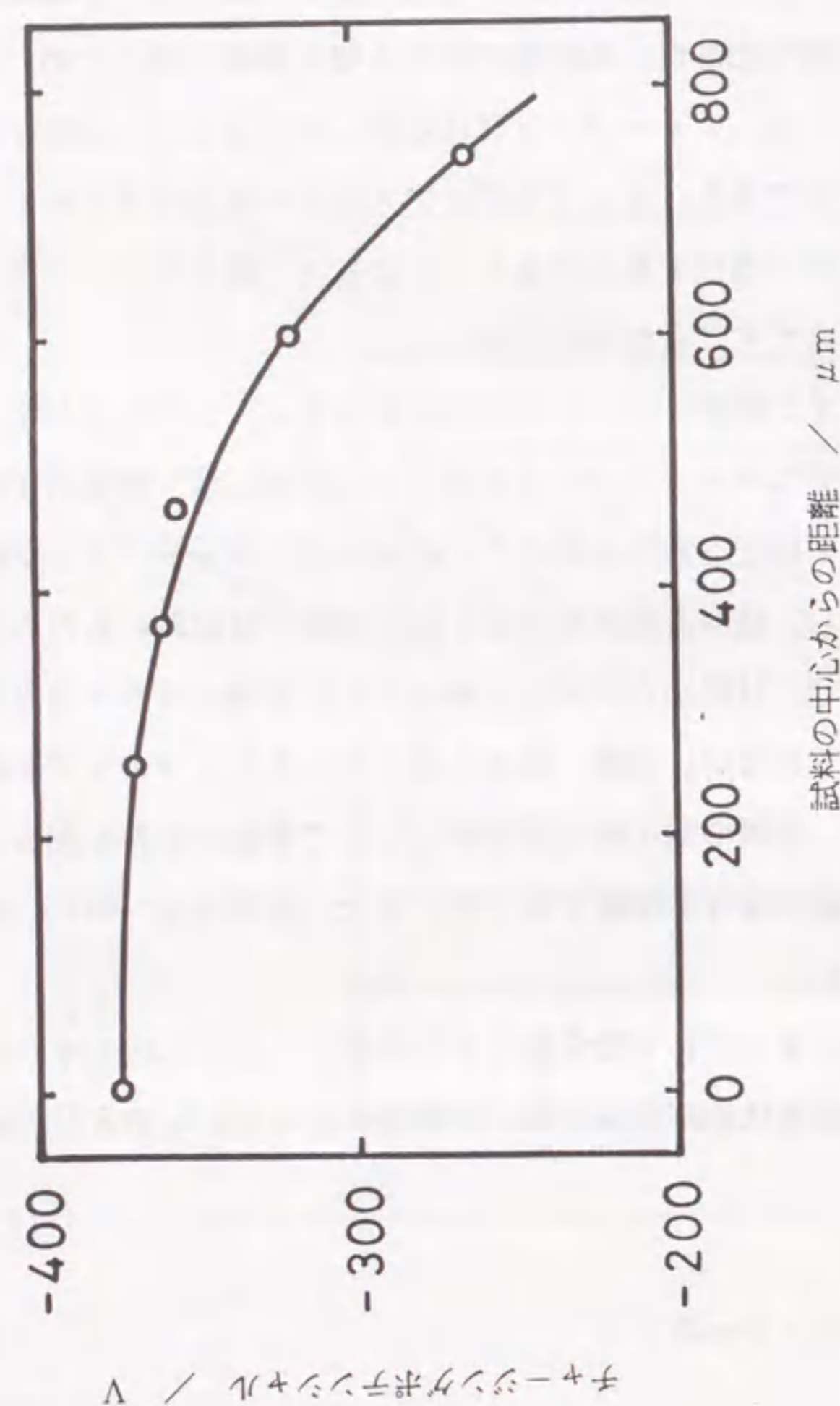


図 7.2 分析点とチャージングポテンシャルの関係  
試料：酸化ジルコニウム焼結体

ージングポテンシャルの関係を酸化ジルコニウムの例について示す。試料の中心（アパーチャの中央）で最大値  $-375\text{ V}$  が得られた。このポテンシャルの大きさは材料によって違う値を示し、酸化アルミニウムでは  $-320\text{ V}$ 、窒化ケイ素では  $-330\text{ V}$  であった。また、これらの値はアパーチャとの接触の具合に依存して少しずつ変化した。

## 7. 5 二次イオンの特性

7.4で述べたチャージングポテンシャルの測定から、サンプルバイアス電圧をチャージングポテンシャルの分だけ減少させればチャージアップが補正されるものと予想される。その際に得られる二次イオンの特性を評価するため、強度、エネルギー分布および定量分析を念頭においた強度比の3つの項目について検討した。

7. 5. 1 二次イオン強度 表 7.1に3種の試料についてESBS法によって得られた二次イオン強度と従来法のそれとの比較を示す。信号強度はそれぞれ最大強度が得られるサンプルバイアス電圧において記録した。3桁もの二次イオン強度の著しい増大がみられた。これは、サンプルバイアス電圧をシフトさせることによって二次イオン加速エネルギーが変化し、それに伴うスペクトロメーターのエネルギーアクセプタンスの変化のために検出される二次イオンのエネルギー範囲がシフトしたためである。試料によ

表 7.1 各種の絶縁性セラミックス焼結体に対する  
大幅なサンプルバイアスシフト法（ESBS法）の効果

試 料	相対二次イオン強度	
	ESBS法	従来法
酸化アルミニウム	1 4 0 0	1
酸化ジルコニウム	3 2 0	1
窒化ケイ素	5 0 0 0	1

それぞれマトリックス元素について測定した。  
サンプルバイアス電圧、酸化アルミニウム： $4820\text{ V}$ ；  
酸化ジルコニウム： $4875\text{ V}$ ； 窒化ケイ素： $4830\text{ V}$ 。  
従来法では $4500\text{ V}$ 。

って増大の程度に差があるのは、後述するように、元素固有の二次イオンエネルギー分布の違いのためである。

7. 5. 2 二次イオンエネルギー分布 チャージアップは二次イオンエネルギー分布のシフトと形（ピーク幅）の変化を引き起こす。図 7.2のチャージングポテンシャルと分析点との関係から、試料上の分析点は二次イオンエネルギー分布に大いに影響を及ぼすことが予測される。酸化ジルコニウム試料の分析点と $Zr^+$  二次イオンエネルギー分布およびピーク幅との関係をそれぞれ図 7.3と図 7.4に示す。分析点が中心から端へいくほど強度の減少に伴ってスペクトルのブロード化が観測された。試料の中心において得られたピーク幅は導電体（金属ジルコニウム）のそれと等しく、本質的に同じ二次イオンエネルギー分布であった。このことは、試料の中心では、最大の強度を与えるサンプルバイアスのときにチャージアップがうまく補正されていることを示唆している。図 7.5にアパーチャの中心と端における酸化ジルコニウム中のいくつかの元素の二次イオンエネルギー分布を示す。元素による固有の二次イオンエネルギー分布の差が、端の位置においてずいぶん小さくなっているのがわかる。

7. 5. 3 二次イオン強度比 定量分析においては、装置上あるいは実験条件の変動を除去するためにマトリックス元素との比をとるのが普通である。図 7.5に示されているエネルギー分布の形の違いから推察して、それぞれの元素のマトリックス元素との強度比は試料上の分析点によって大きく変わるだけでなく、二次イオンの検出エネルギー値（パスバンド）によっても大きな影響を受けるであろう。図 7.6に試料の中心と端の2か所の分析点における、二次イオン強度比とパスバンドとの関係を示す。パスバンドはピークからのエネルギーとして表してある。エネルギーウィンドウは60 eVで測定した。試料の中心位置においては、元素固有の二次イオンエネルギー分布の違いのために、低エネルギー領域の検出ではパスバンドによって二次イオン強度比が大きな変化を示した。試料の端では、元素固有の二次イオンエネルギー分布の違いが小さくなっている（図 7.5参照）ために、二次イオン強度比の変化もまた小さかった。より低エネルギー領域の二次イオン検出はより高い絶対強度を与えたが、試料の中心位置での測定の再現性は良くなかった。これは、低エネルギーイオンの生成が試料表面状態に敏感なため<sup>74)</sup>だと考えられる。他方、より高エネルギー領域の二次イオン検出はより低い絶対強度を与えたが、よりよい再現性をもたらすと同時にエネルギーフィルタリング効果を示した。エネルギーフィルタリングについては 7.7で述べる。

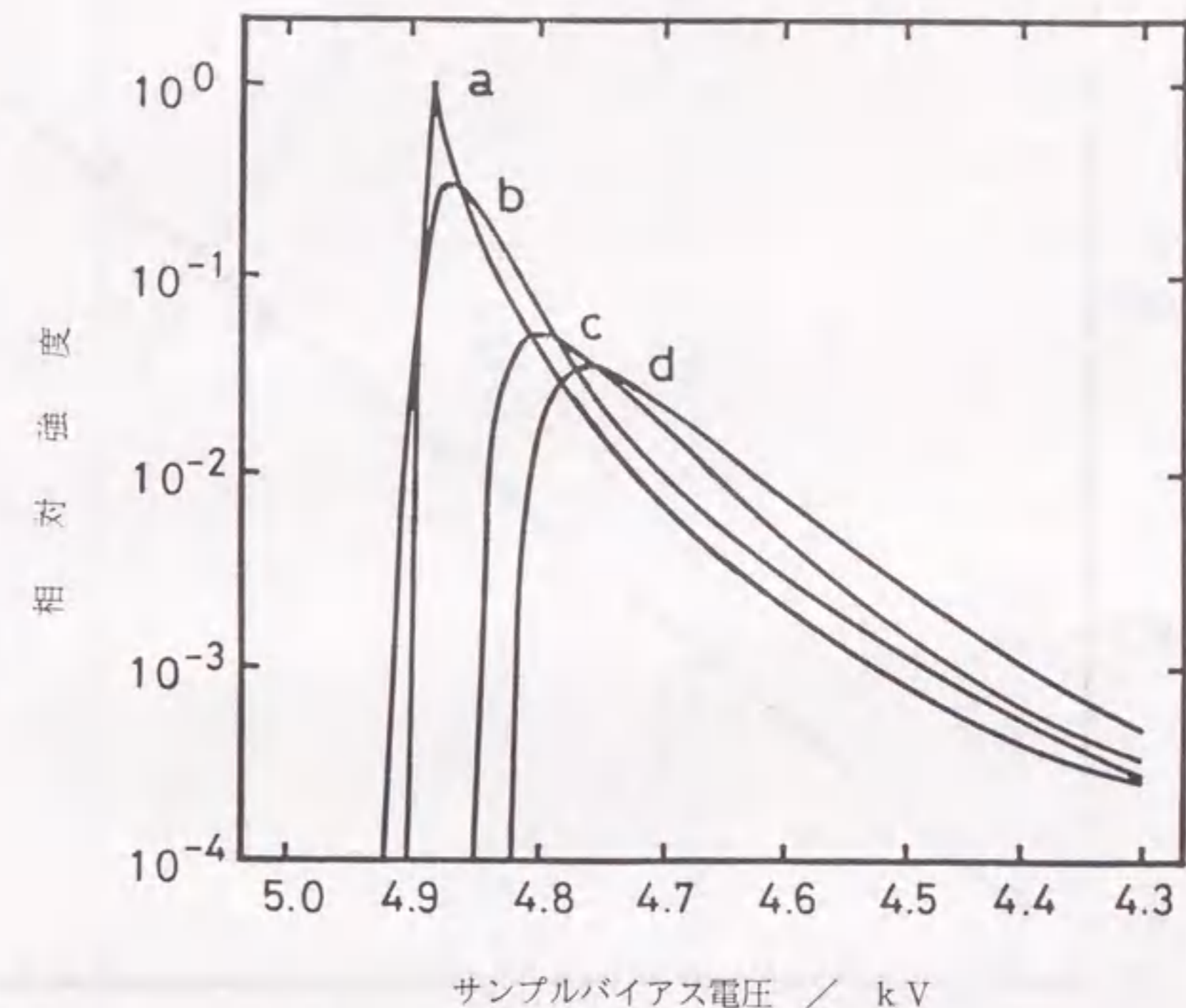


図 7.3 分析点と $Zr^+$  二次イオンエネルギー分布の関係  
a : 試料の中心 ; b : 中心から257  $\mu m$ 離れた位置 ;  
c : 同616  $\mu m$  ; d : 同740  $\mu m$ .  
試料 : 酸化ジルコニウム焼結体.

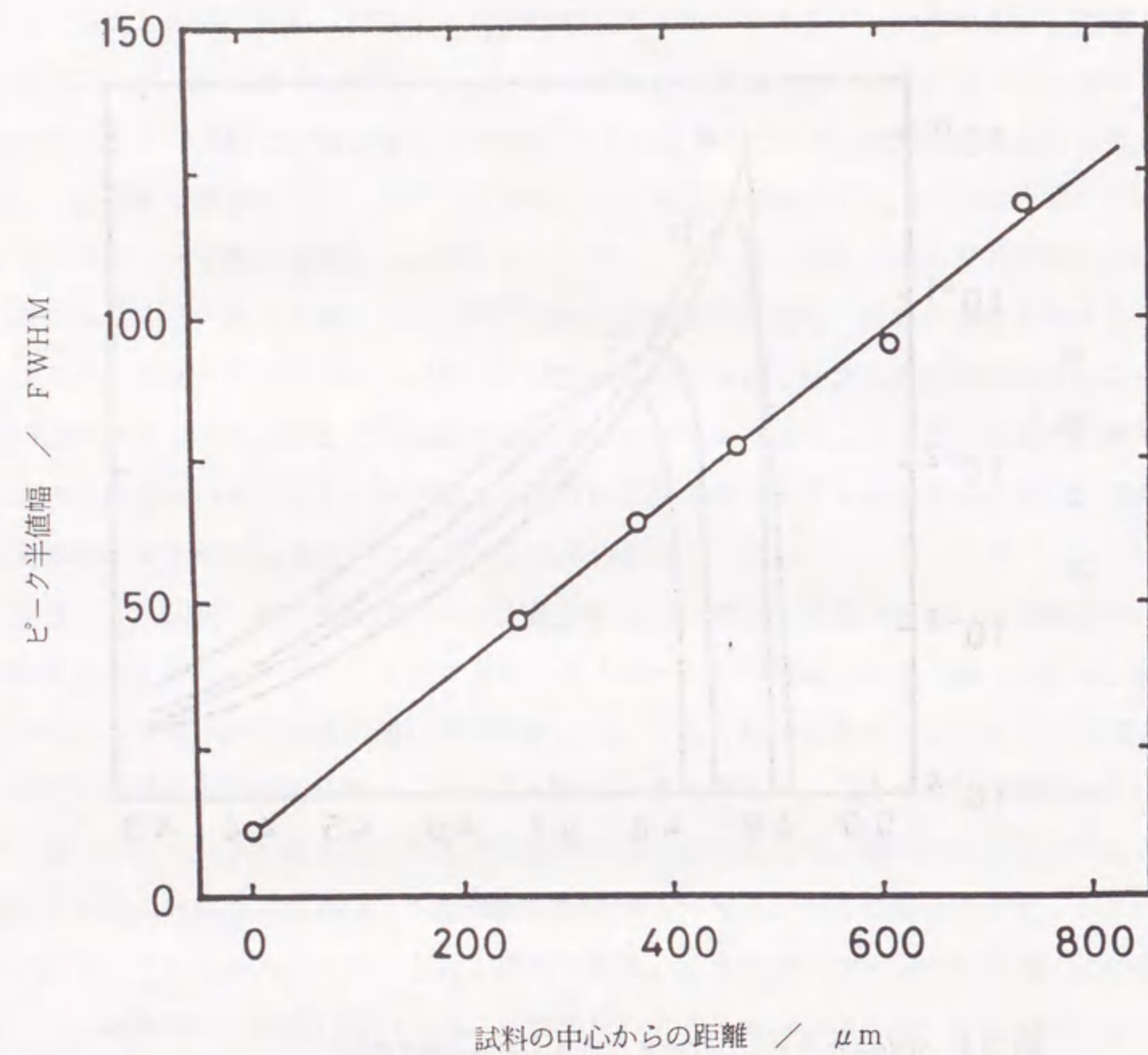


図 7.4 分析点と  $\text{Zr}^+$  二次イオンエネルギー分布のピーク幅の関係  
試料：酸化ジルコニウム焼結体。

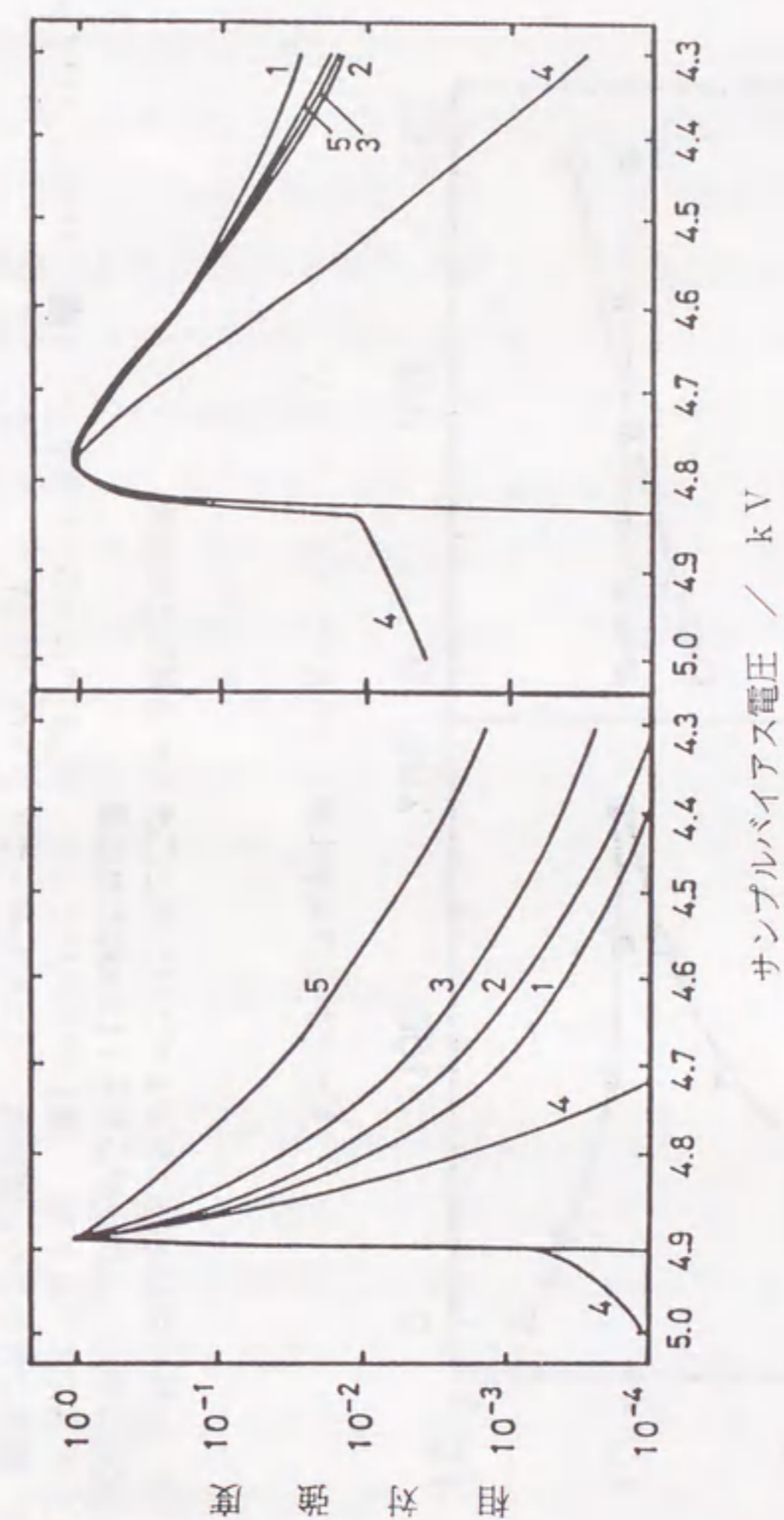


図 7.5 試料の中心と端における二次イオンエネルギー分布の元素による違い  
左：試料の中心； 右：中心から  $740\mu\text{m}$  離れた位置。  
1:  $^{27}\text{Al}$ ； 2:  $^{89}\text{Y}$ ； 3:  $^{96}\text{Zr}$ ； 4:  $^{96}\text{ZrO}$ ； 5:  $^{176}\text{Hf}$ 。  
それぞれの強度はピークに対して規格化してある。  
試料：酸化ジルコニウム焼結体。

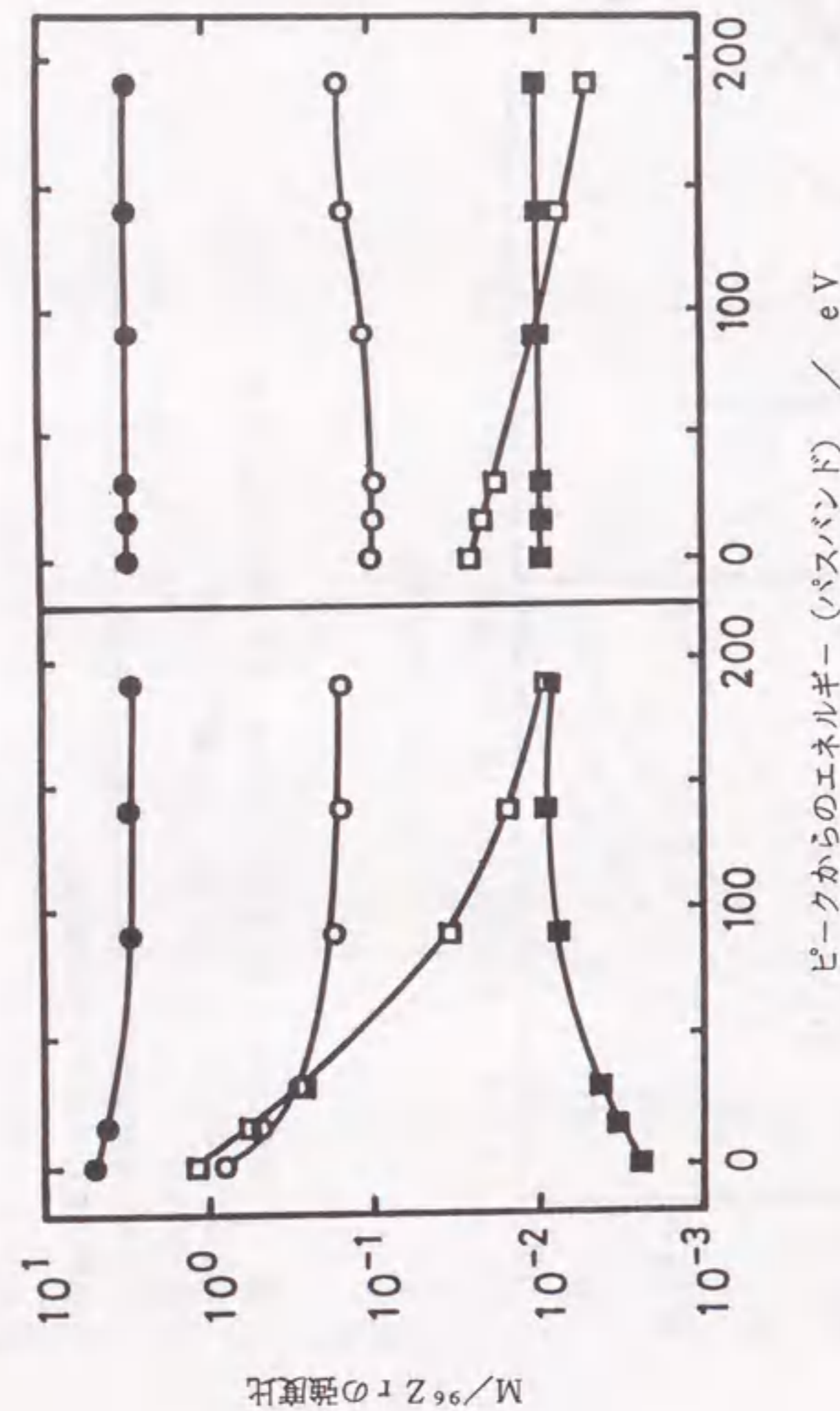


図 7.6 試料の中心と端におけるパスバンドと二次イオン強度比の関係

左：試料の中心； 右：中心から740 μm離れた位置。

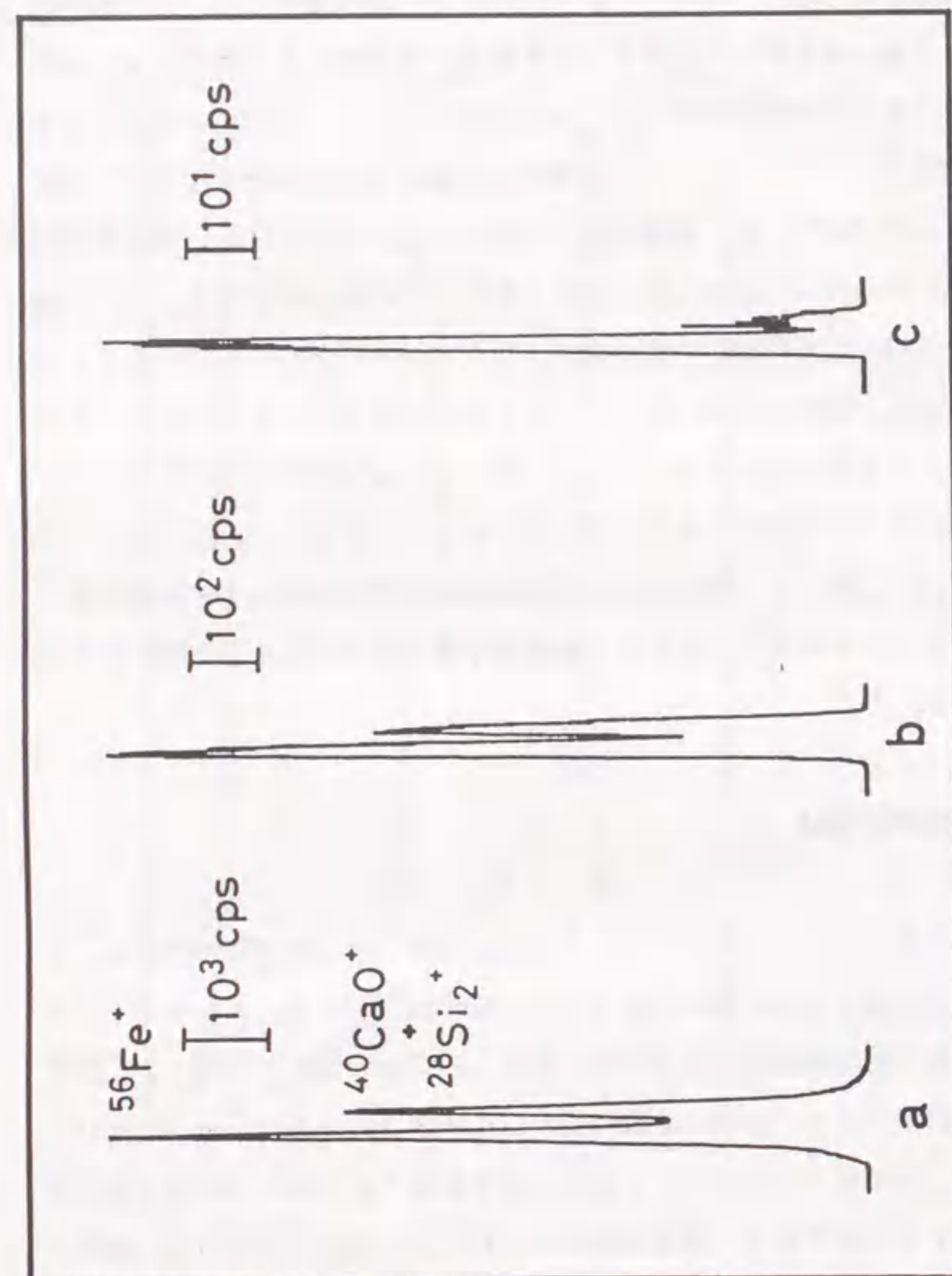
(○)  $^{27}\text{Al}/^{96}\text{Zr}$ ； (●)  $^{89}\text{Y}/^{96}\text{Zr}$ ； (□)  $^{96}\text{ZrO}/^{96}\text{Zr}$ ； (■)  $^{176}\text{Hf}/^{96}\text{Zr}$ 。  
試料：酸化ジルコニウム焼結体。エネルギーウィンドウ：60 eV。

## 7. 6 絶縁物試料上のポテンシャル井戸

絶縁物試料表面には二次イオンをトラップするポテンシャル井戸が存在することが理論的にも実験的にも確かめられている<sup>33, 92)</sup>。パスバンド一定の条件では、その井戸はポテンシャルに応じて低エネルギーの二次イオンを除去するので、そのポテンシャルを見積もることは二次イオンの定量的な評価にとって重要である。二次イオンの分子イオン/原子イオンの強度比はポテンシャル井戸の特性を評価するよい指標となる<sup>92)</sup>。実際、酸化ジルコニウムの  $\text{ZrO}^+ / \text{Zr}^+$  強度比は、分析点が試料の中心においては導電体（金属ジルコニウム）から得られる値と同じであったが、中心からはずれるにつれて減少した。このことは試料の中心においてはそのポテンシャル井戸が消失していることを示している。これはまた、試料上における二次イオン像の挙動からも支持される。すなわち、サンプルバイアス電圧を変化させたとき、二次イオン像は試料の中心以外の分析点では常に試料の端に向かって移動するが、中心においては移動しない。以上のように、試料の中心においては、二次イオン強度の最大値が得られるサンプルバイアスを印加したときに試料上のポテンシャル井戸が消失し、絶縁物を導電体と同じように扱うことができることがわかった。

## 7. 7 スペクトル妨害の低減

分子イオンによって引き起こされるスペクトル妨害は微量元素分析の障害である。その問題を解消あるいは低減するのに基本的に2つの方法が用いられる。エネルギーフィルタリング法(EF)と高質量分解能測定法(HMR)であり、いずれの方法も二次イオン強度の減少を伴う。EFは目的イオンと妨害イオンの間の二次イオンエネルギー分布の違いを利用して、検出する二次イオンのパスバンドをシフトさせることによって妨害イオンをエネルギー的に除去する方法であり、操作が簡便なためによく用いられている。通常、測定された同位体比を自然同位体存在比と比較することによって、妨害イオンの除去を確認する。複雑なマトリックスにおいて、注目する元素に対して複数の異なる元素による分子イオンの妨害がある場合では、元素毎の二次イオンエネルギー分布が違うことから、妨害イオンの除去の確認が困難となる。また、安定同位体がひとつしかない元素では、妨害イオンの除去の確認が原理的に不可能である。それゆえ、EFの適用にあたって



m / z

図 7.7 窒化ケイ素焼結体の  $m/z$  56 におけるエネルギーフィルタリング法を用いる  $^{56}\text{Fe}^+$  に対する  $^{40}\text{CaO}^+$  と  $^{28}\text{Si}_2^+$  の妨害の低減の高質量分解能測定法による検証  
Fe 濃度: 0.39 % w/w, エネルギーオフセット値 a: 0 V; b: 30 V; c: 90 V.

は、HMRによる妨害イオンの同定と共に妨害の除去の確認が必要である。絶縁物の測定においては極端な二次イオン強度の減少のために、HMRの適用は従来の測定法ではほとんど不可能であったが、ESBS法では導電体と同等の十分な信号強度が得られるため、適用が可能になった。窒化ケイ素焼結体について得られた  $m/z$  56における  $^{56}\text{Fe}^+$  に対する  $^{40}\text{CaO}^+$  と  $^{28}\text{Si}_2^+$  のHMRによる分離の様子を図 7.7に示す。90 VのEF（オフセット 90 V）によって  $^{56}\text{Fe}^+$  に対する妨害がほとんど除去されているのがわかる。EFは目的イオン種と妨害イオン種との間の二次イオンエネルギー分布の違いが大きいほど効果が大きい。図 7.5から、試料の端よりも中心位置を測定した方が同じオフセット値でもEFがより効果的であることがわかる。

## 7. 8 要 約

二次イオン質量分析法 (SIMS) による絶縁物分析のために、大幅なサンプルバイアスシフト法 (ESBS法) を提案した。本法はチャージアップによって生じる試料表面の電位の変化を、試料台に印加されている二次イオン引出し電圧 (サンプルバイアス電圧) を従来行われていたよりも大きな範囲で調整することによって補正するものである。強度やエネルギー分布あるいは定量分析を念頭においたマトリックスイオンに対する強度比などの二次イオンの諸特性について検討した。試料上の分析点の違いによってそれらは大きく変化し、試料の中心において本質的に導電体と同じ二次イオンエネルギー分布を示し、絶縁物試料を導電体と同じ扱いで測定することができた。ESBS法は絶縁物分析に極めて有効で、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムあるいは窒化ケイ素などのセラミックス焼結体がほとんど導電体と同じ十分な感度で分析できることが判明した。また、本法においては試料表面の電位の変動はほとんどなく、安定な測定ができるので、定量分析についても大いに期待が持てる。本法は分析に先立つ導電性の付与等の試料の前処理が一切不要で、装置の大がかりな改造の必要もなく、簡便な操作で絶縁物の高感度分析が可能であるため、種々な絶縁物試料に対するSIMSの応用分析の拡大に大いに貢献するものと期待される。

## 第8章 サンプルバイアスシフト法を用いる酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結

### 体中の不純物分析

#### 8.1 緒言

セラミックス焼結体は粉碎することにより粉末とした後、溶液化してICP発光分析法や原子吸光法<sup>1,3)</sup>によって分析することができるが、粉碎容器からの汚染が問題となる。また、汚染を避けるため小塊のまま分解すれば、分解に長時間を要する。特に、耐熱性や耐食性の優れた試料では、実用的な条件で完全な分解が困難である。そのような場合は、試料を分解なしで固体のまま分析する方法を採用することになる。セラミックスに関しては、試料分解なしでそのまま分析できる手法として蛍光X線分析法<sup>84, 96)</sup>が用いられているが、軽元素に対する感度不足という問題があり、さらに感度のよい方法が求められている。

二次イオン質量分析法(SIMS)は最も高感度な元素分析法のひとつであるが、試料が絶縁物の場合はチャージアップと呼ばれる帯電現象が生じるために、測定が極めて困難となるため、絶縁物試料の分析には大いに制約があった。SIMSによる絶縁物の分析のために、前章において、大幅なサンプルバイアスシフト法(ESBS法)を提案し、安定性を評価した後、強度やエネルギー分布あるいは定量分析を念頭においたマトリックスイオンに対する強度比などの二次イオンの諸特性について基礎的な検討を行った。その結果、ESBS法は絶縁物分析に極めて有効で、酸化ジルコニウム(ジルコニア)、酸化アルミニウム(アルミナ)あるいは窒化ケイ素などの絶縁性セラミックス焼結体が導電性の付与等の一切の試料の前処理なしに、ほとんど導電体と同じ十分な感度で分析できることがわかった。

本章では、代表的な絶縁性セラミックスである酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結体中の不純物分析へのESBS法の応用について検討した。スペクトル妨害、信号強度の再現性、検出限界等について検討した結果とあわせて実際試料の分析結果について述べる。

#### 8.2 試料

標準試料として、ファインセラミックスセンター製酸化アルミニウム焼結体(リファセラム, AL1, ロットJ123)と日本セラミックス協会製窒化ケイ素焼結体(JCRM R 011)を用いた。実際試料として分析に供した酸化アルミニウム焼結体は当所で製造したもの2種(試料AおよびB)と大明化学工業製透光性アルミナ管(外径8.7mm, 内径7.2mm, 試料C)、窒化ケイ素焼結体は東芝セラミックス製のもの2種(試料AおよびB)と日本化学陶業製絶縁管(外径9.7mm, 内径7.1mm, 試料C)である。定量性を評価するための均質な試料として、鳴海製陶製酸化ジルコニウム(ハフニウム含有量1.34% w/w)を用いた。

管状の試料は衝撃を加えて5×5mm程度の大きさに破碎し、その他の試料はブロックからダイヤモンドカッターで5mm角程度の大きさに切り出した。カッターからの鉄などの汚染を除去するために各試料を1規定硝酸と蒸留水でそれぞれ1時間洗浄した。その後、110℃で2時間乾燥し、導電処理なしにそのまま、3mmφの窓を設けた試料台に装着し、その中央部を測定した。一次イオン照射により試料最表面層の不純物元素の信号強度は徐々に減少し、約20分後に落ち着いた。そこで、約20分間のプレスバツタの後、測定を開始した。検出した二次イオンのエネルギー幅は60eVにセットした。1試料当たりの分析所要時間は約2分で、本実験条件において、酸化ジルコニウムに対するスパッタ率はおよそ10nm/minであり、SIMSで測定されたのは表面から約0.2μm程度の層であった。

#### 8.3 チャージアップ補正

絶縁物のSIMS分析においては、チャージアップのために試料表面の電位が変化することによって二次イオンエネルギーが変化し、信号強度の極端な低下が生じる。ESBS法はこの電位の変化を試料台に印加する二次イオン引出し電圧すなわちサンプルバイアス電圧の従来行われていたよりも大幅なシフトによって補正するものであり、絶縁物試料を、導電体と本質的に変わりのない感度で測定することができることを前章で示した。サンプルバイアス電圧と二次イオン強度との関係(二次イオンエネルギー分布)を酸化アルミニウムを例として図8.1に示す。従来の調整範囲においては得られない大きな二次イオン強度が得られることがわかる。酸化アルミニウムにおいては、サンプルバイアスが

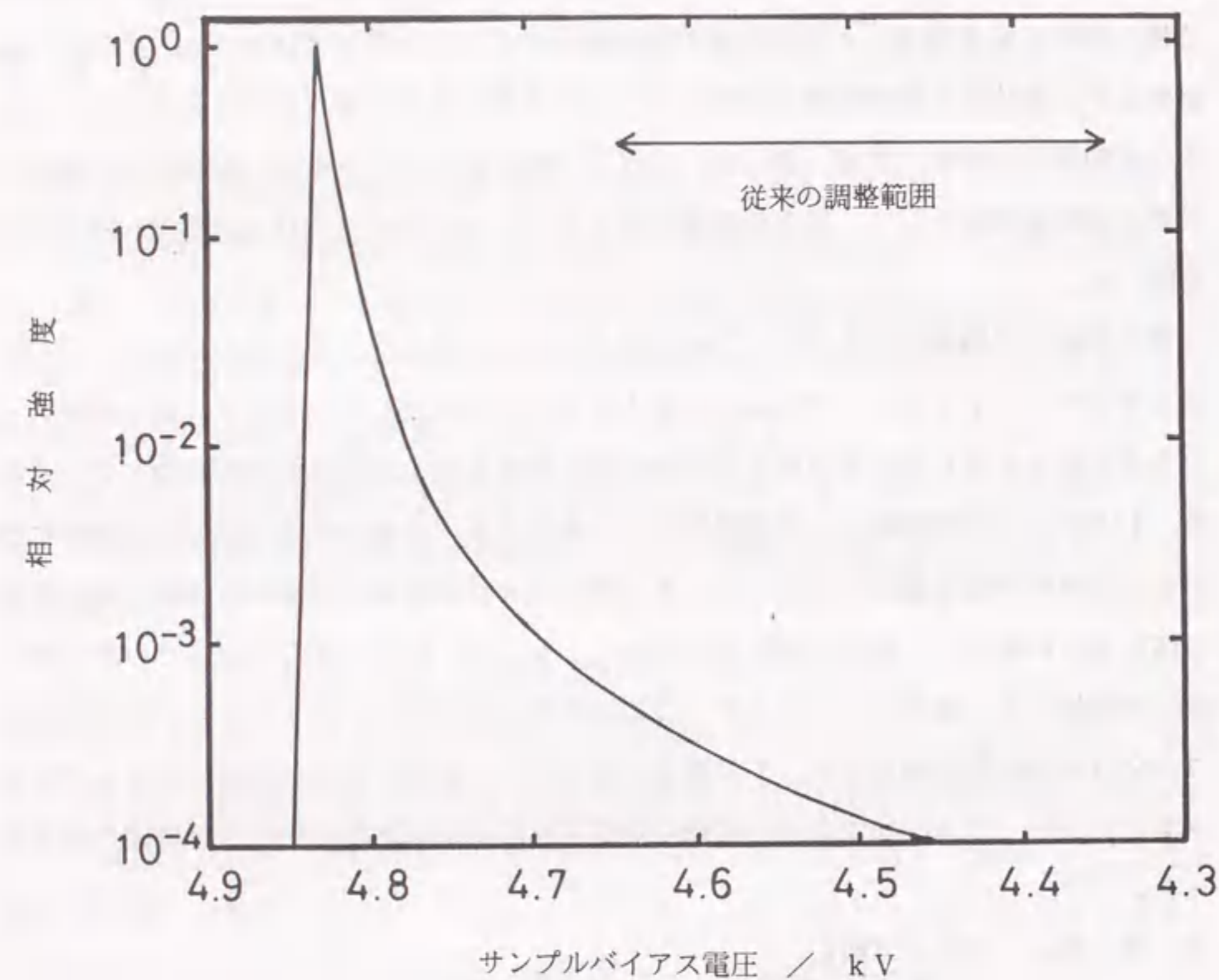


図 8.1 サンプルバイアス電圧と  $\text{Al}^+$  二次イオン強度の関係  
(二次イオンエネルギー分布)  
試料: 酸化アルミニウム焼結体.

4820 Vのとき、導電体のアルミニウムに匹敵する二次イオン強度が得られた。二次イオン強度の増大の程度は、元素固有の二次イオンエネルギー分布の違いのため元素によってすなわち試料によって異なるが、従来法に比較して2～3桁程度もの大きな二次イオン強度が得られた。

#### 8. 4 二次イオン信号強度の再現性

定量分析を目指す上で信号強度の再現性は特に重要である。SIMSにおいては、対象とする元素とマトリックス元素との二次イオン強度比をとることで変動の要因を補正するのが一般的である。通常、複数の試料の複数の場所を測定して、その平均値を求める。前章 7.5で述べたように、ESBS法では試料上の分析点によって各元素の二次イオンエネルギー分布が変化するので、二次イオン強度比を測定する際には、均質な試料を用いてその分析点を一定に保って測定を行う必要がある。本実験においては、均質な試料としてハフニウムを1.34%含む酸化ジルコニウム焼結体を用いた。ハフニウムはジルコニウムと同族であり、原子スケールで均一に混ざっているものと期待される。

同じロットのブロックから切り出した4個の酸化ジルコニウム焼結体を同一条件で測定したときの、検出する二次イオンエネルギー領域(パスバンド)に対する二次イオン強度比の再現性を表 8.1に示す。測定は試料の中心と端(中心から740  $\mu\text{m}$ 離れた位置)の2か所で行った。パスバンドはピークからのエネルギーで表しており、パスバンドが高いほど高エネルギー領域の二次イオンを検出することに対応する。パスバンドが高いところでは、二次イオンの絶対強度の減少に基づく検出系の統計的誤差のためにばらつきが大きくなっている。他方、パスバンドが低いところでは、大きな二次イオンの絶対強度が得られる反面、ピーク付近の二次イオン強度の急激な変化<sup>74)</sup>のために、やや大きなばらつきが観測された。分析点の違いからみると、試料の中心では元素固有の二次イオンエネルギー分布の違いのために、二次イオン強度比の再現性はパスバンドに敏感であった。試料の端では、二次イオンエネルギー分布の違いがほとんどなくなるため、再現性はパスバンドによらずほぼ一定であった(前章 7.5.2参照)。感度と再現性は裏腹の関係にあり、分析の目的に応じて、両者の間の適当な妥協点を見いださねばならない。本実験では二次イオンエネルギー分布のピーク位置よりも90 eV高エネルギー側のイオンを検出する(オフセット90 V)ことにした。

表 8.1 パスバンドと二次イオン強度比の再現性 (相対標準偏差)

二次イオン強度比	試料上の位置	ピークからのエネルギー (パスバンド) / eV							
		0	15	30	90	140	190	375	
$^{89}\text{Y}/^{96}\text{Zr}$	中心	4.0	3.2	1.5	0.6	0.7	1.3	2.1	
	端	1.2	1.1	1.0	0.5	0.9	0.7	0.9	
$^{96}\text{ZrO}/^{96}\text{Zr}$	中心	12.4	13.7	11.6	8.3	5.0	18.7	37.7	
	端	3.5	4.2	2.8	3.7	3.7	4.4	7.8	
$^{176}\text{Hf}/^{96}\text{Zr}$	中心	4.0	7.0	6.8	6.5	5.8	4.0	15.9	
	端	1.6	1.0	1.9	2.5	4.1	3.5	1.1	

それぞれ5回ずつ測定したときの標準偏差  
 試料：酸化ジルコニウム焼結体、エネルギーウィンドウ：60 eV  
 端：中心から740  $\mu\text{m}$ 離れた位置

表 8.2 酸化アルミニウム標準試料の  $\text{Al}^{2+}$  に対する二次イオン強度比の再現性と相対感度係数および検出限界

元素	再現性/% *	相対感度係数**	検出限界 / ng g <sup>-1</sup>
Al	11.1	1.00	—
Ca	17.6	0.49	9.3
Fe	10.1	0.19	23.9
Mg	14.7	0.74	6.2
Si	19.1	0.54	8.5
Ti	30.2	1.00	4.6

\* 異なる10か所の測定の平均値の相対標準偏差 (%) .

\*\* Al = 1.00 として同位体存在比で補正した値.

表 8.3 窒化ケイ素標準試料の  $\text{Si}^{+}$  に対する二次イオン強度比の再現性と相対感度係数および検出限界

元素	再現性/% *	相対感度係数**	検出限界 / ng g <sup>-1</sup>
Al	1.9	1.69	3.2
Ca	2.8	1.77	3.1
Fe	4.0	0.41	13.2
Mg	4.8	1.66	3.2
Mn	7.1	0.60	9.0
Ti	7.6	1.52	3.6
Si	—	1.00	—

\* 異なる10か所の測定の平均値の相対標準偏差 (%) .

\*\* Si = 1.00 として同位体存在比で補正した値.

この条件で酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素標準試料中のいくつかの元素についてマトリックス元素に対する強度比を測定した結果をそれぞれ表 8.2と表 8.3に示す。マトリックス元素の強い信号による検出器の過負荷を防ぎ、且つ不純物元素の微弱な信号を感度よく検出するために、酸化アルミニウムの場合は比較的強度の小さな二価イオン  $\text{Al}^{2+}$  で、窒化ケイ素の場合は同位体存在比の小さな  $^{30}\text{Si}^+$  でそれぞれ規格化した。なお、 $\text{Al}^{2+}/\text{Al}^+$  の再現性は良好で、 $\text{Al}^+$  の代わりに  $\text{Al}^{2+}$  を用いることに問題はなかった。

SIMSでサンプリングされる試料量は極めて少ないので、表面から深さ方向の元素の濃度変化と共に、対象とする元素の試料面上における偏在もまた信号強度の再現性に影響するであろう。表 8.2と表 8.3の結果から、用いた酸化アルミニウム焼結体と窒化ケイ素焼結体の標準試料は、SIMSのサンプリング量のスケールでは元素によってはかなりの偏在があり、SIMS分析のようなマイクロアナリシス用として用いるにはやや無理があると考えられる。

#### 8. 5 スペクトル妨害の低減

SIMSにおいては1価の単原子イオンのほかに、分子イオン、多原子イオン、クラスターイオンならびにそれらの多価イオン等の種々のイオン種が出現する。通常の測定モードでは、これらは互いに重なり合ってスペクトル妨害を引き起こし、微量元素分析の障害となる。このスペクトル妨害を回避するのに高質量分解能測定法(HMR)<sup>36)</sup>とエネルギーフィルタリング法(EF)<sup>37)</sup>の二つの方法がある。前者はイオン種間の僅かな質量の違いを、後者は二次イオンエネルギー分布の違いをそれぞれ利用するものであり、スペクトル分離の確実性においては前者に、簡便性においては後者にそれぞれ利がある。

図 8.2に窒化ケイ素焼結体標準試料について2つの方法によって得られた $^{56}\text{Fe}^+$ に対する妨害イオン( $^{40}\text{CaO}^+$ と $^{28}\text{Si}_2^+$ )の分離の様子を示す。HMRにより $^{56}\text{Fe}^+$ のピークが $^{40}\text{CaO}^+$ と $^{28}\text{Si}_2^+$ の重なったピークから分離され、EFでは $^{40}\text{CaO}^+$ と $^{28}\text{Si}_2^+$ による寄与が除去され、 $^{56}\text{Fe}^+$ の強度だけが記録されている。EFは二つのイオン種の間に二次イオンエネルギー分布の差があれば適用可能で、より簡便な操作で大きな効果が期待できる。しかしながら、その差が小さいような場合には妨害イオンの除去が不完全になるので、EFの効果をHMRによって検証する必要がある。いずれの方法も通常の測定モードの1/100程度に二次イオン強度が減少した。本実験では、8.4で述べたように、定

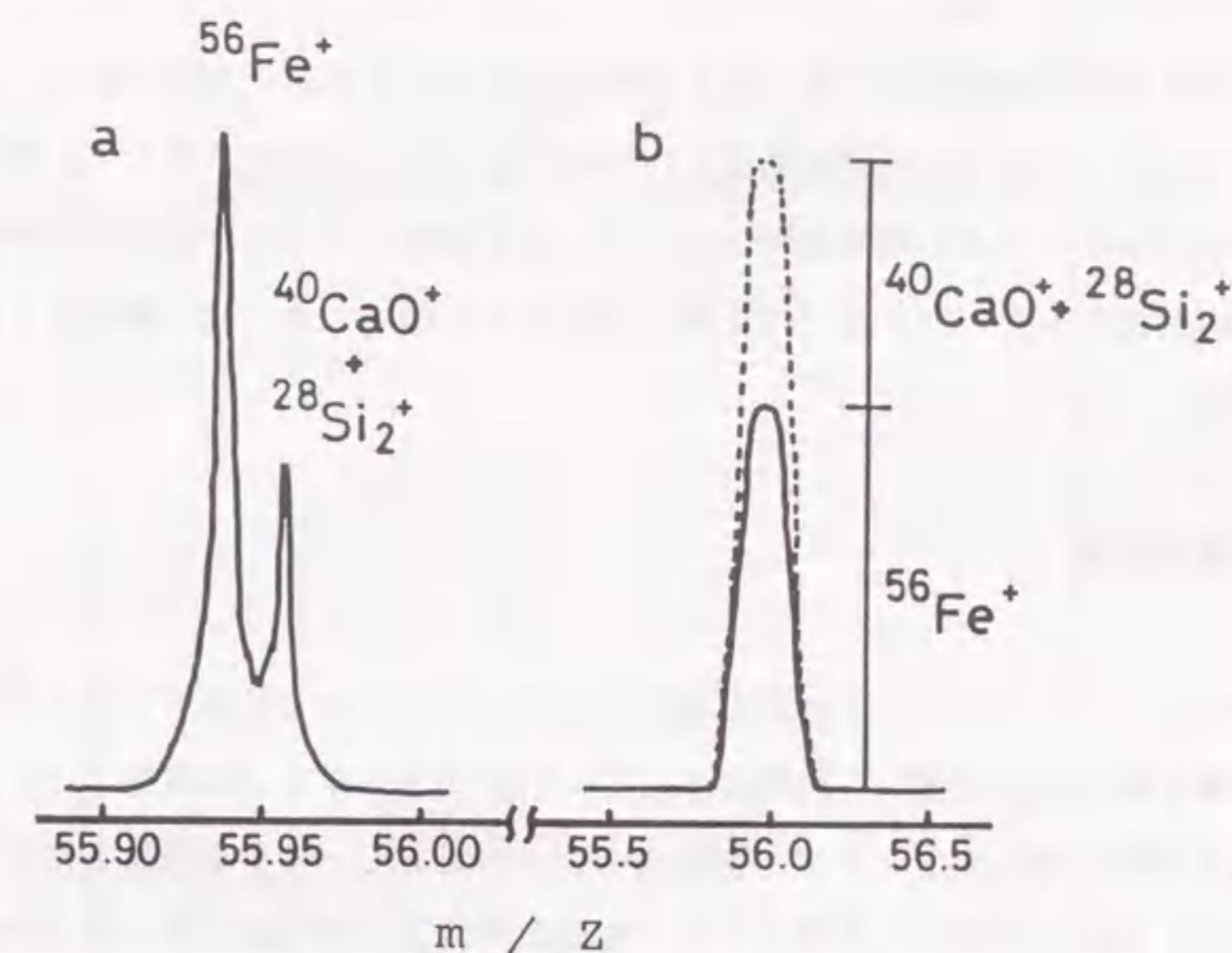


図 8.2  $^{56}\text{Fe}^+$  に対する妨害スペクトル ( $^{40}\text{CaO}^+$  と  $^{28}\text{Si}_2^+$ ) の分離  
 (a) 高質量分解能測定法 ( $M/\Delta M=2300$ )  
 (b) エネルギーフィルタリング法 (破線: オフセット 0 V; 実線: 同 90 V)  
 試料: 窒化ケイ素焼結体 (Fe濃度: 0.39 % w/w; Ca濃度: 0.03 % w/w) .

量分析のためのよい再現性を得るためにピークから90 eV高エネルギー側のイオンを検出している（オフセット90 V）ので、すでにエネルギーフィルタリングがかかっている。

## 8. 6 相対感度係数

SIMSにおける定量分析法のひとつとして相対感度係数を用いる方法があり、マトリックスが同じ試料では簡便で比較的精度も良いのでよく用いられている<sup>90)</sup>。酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素の標準試料中における各元素のアルミニウムおよびケイ素に対する相対感度係数をそれぞれ表 8.2と表 8.3に示す。値が大きいほど高感度であることに対応する。

## 8. 7 検出限界

検出限界はバックグラウンドの標準偏差の3倍に相当する信号強度を与える各元素の濃度と定義されることが多い。SIMSにおいて、バックグラウンドに寄与するのは検出系を含む装置全体の電氣的なノイズと妨害スペクトルである。後者を見積るためには不純物を含まない純粋な試料が必要であるが、現時点では入手不可能である。本実験条件では前者の標準偏差は0.02 cps程度であり、EFによって妨害スペクトルがほとんど除去されているものとする。このときの酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結体中における各元素の検出限界をそれぞれ表 8.2と表 8.3に示す。

## 8. 8 実際試料の分析

EF（オフセット90 V）を適用して酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結体試料を分析した結果をそれぞれ表 8.4と表 8.5に示す。定量は 8.6に述べた相対感度係数を用いて行なった。参考のために、加圧酸分解の後ICP発光分析法による分析結果をあわせて示してある。ICP発光分析法では酸化アルミニウム<sup>97)</sup>で2×5×8mm、窒化ケイ素<sup>98)</sup>で4×4×6mm程度の大きさの焼結体（共に約0.3 g）を全量分析しているのに対し、前述したようにSIMSでは最表面から0.2μm程度下の層を分析している。

表 8.4 酸化アルミニウム焼結体実際試料の分析結果（μg g<sup>-1</sup>）

元素	試料 A	試料 B	試料 C
Ca	130 ± 73* (151 ± 9)**	21700 ± 420 (11720 ± 420)	2 ± 0.8 (3.4 ± 0.3)
Fe	76 ± 4 (78 ± 1)	290 ± 100 (83 ± 1)	13 ± 8 (< 0.8)
Mg	990 ± 280 (977 ± 9)	3720 ± 320 (3330 ± 64)	10 ± 1 (200 ± 4)
Si	460 ± 94 (278 ± 4)	560 ± 91 (344 ± 21)	52 ± 13 (11 ± 1)
Ti	10 ± 6 (8.7 ± 0.1)	46 ± 5 (18 ± 0.2)	7 ± 3 (< 0.7)

\* それぞれ5個の測定値の平均±標準偏差

\*\* ICP発光分析法によるバルク分析値

表 8.5 窒化ケイ素焼結体実試料の分析結果 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

元素	試料 A	試料 B	試料 C
Al	22500 $\pm$ 920* (26400 $\pm$ 1900)**	30000 $\pm$ 420 (34000 $\pm$ 3000)	3620 $\pm$ 680 ( 830 $\pm$ 20)
Ca	80 $\pm$ 14 ( 1150 $\pm$ 104)	17 $\pm$ 8 ( 210 $\pm$ 71)	2070 $\pm$ 240 ( 670 $\pm$ 48)
Fe	1640 $\pm$ 290 ( 1470 $\pm$ 23)	620 $\pm$ 110 ( 150 $\pm$ 2)	4380 $\pm$ 1910 (3400 $\pm$ 120)
Mg	32 $\pm$ 3 ( 260 $\pm$ 39)	39 $\pm$ 12 ( 240 $\pm$ 55)	180 $\pm$ 10 ( 56 $\pm$ 3)
Mn	56 $\pm$ 11 ( 57 $\pm$ 7)	20 $\pm$ 12 ( 7.4 $\pm$ 2.3)	120 $\pm$ 39 ( 250 $\pm$ 7)
Ti	97 $\pm$ 37 ( 92 $\pm$ 1)	380 $\pm$ 150 ( 6620 $\pm$ 64)	62 $\pm$ 33 ( 120 $\pm$ 1)

\*それぞれ5個の測定値の平均値標準偏差

\*\*ICP発光分析法によるバルク分析値

酸化アルミニウムの試料Aではケイ素を除く4つの元素についてよい一致がみられた。酸化アルミニウムの試料C (透光性アルミナ管)には焼結助剤として酸化マグネシウムが添加されていると思われるが、表面の粒界に存在するために、測定に先立つ酸洗浄の際に溶出してしまい、SIMSではバルクの分析値よりも低く測定されたのであろう。また、窒化ケイ素の試料AおよびBのカルシウムとマグネシウムの両方法での定量値の大きな隔たりも、同様の理由によるものと考えられる。試料Cは管状であり、内壁と外壁で色が違い、組成が違ふようである。なお、SIMSで分析されたのは外壁である。

原料粉末や製造条件が異なると、表面の組織や構造等の特性もまた試料によって異なるものと考えられる。測定に先立つ試料の酸洗浄によって表面に存在する元素が溶出されると、表面に近い層を分析するSIMSにおいては低い分析値が得られる。また、表面からSIMSで測定する深さよりも深くにまで元素の偏在層が連続して形成されているような場合には、高い分析値が得られるであろう。他方、ICP発光分析法では、試料を全量分析するため、表面のわずかな厚みの層における元素の濃度変化は分析値にほとんど影響しない。溶出のされ易さあるいは偏在層の形成の可能性は元素によって、また、試料によっても異なるに違いない。このように、試料表面の特性や表面を含めての試料の均一性が、SIMSによる分析値に大きく影響する要因であると考えられる。

表 8.4と表 8.5の結果は決して満足できるものとは言えない。SIMSは本来、表面や局所を対象とする分析法であり、バルク分析への適用に際しては試料の表面状態を考慮に入れたうえで、表面を含めての試料の均一性に特に注意を払う必要がある。セラミックス焼結体のSIMS分析は緒についたばかりであり、今後、SIMS分析用のセラミックス焼結体の標準試料の開発と共に、微小な粒界を多数含んだ固体表面とイオンとの相互作用に対する知識の蓄積が必要であらう。

## 8.9 要 約

二次イオン質量分析法 (SIMS) によるセラミックス焼結体の不純物分析について検討した。絶縁物試料の分析の障害となるチャージアップは大幅なサンプルバイアスシフト法によって効果的に補正され、導電性付与等の試料に対する前処理なしで絶縁物であるセラミックス焼結体を感度よく安定に測定することができた。妨害イオンの除去のためにはエネルギーフィルタリング法を用いた。本法を酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素

焼結体の実際試料に対して適用し、ICP発光分析法によるバルク分析の結果と比較したところ、一部の元素および試料について不一致がみられた。この結果の不一致は、試料中における元素の不均一分布や原料粉末および製造方法等に起因する試料表面状態の違いに基づくものと推察された。

## 第2編 総 括

二次イオン質量分析法(SIMS)によるセラミックスの分析について検討した。セラミックスのような絶縁物で多種多様の元素から構成される試料においては、チャージアップ(電荷の蓄積)とスペクトル妨害に特段の配慮が必要である。チャージアップの防止あるいは補正のために、導電性粉末混合法、金属製ディスクに試料を保持して測定する導電処理不要の分析法、試料台に印加している二次イオン引出し電圧(サンプルバイアス電圧)を従来の可変範囲を越えて大幅に調整する方法(サンプルバイアスシフト法)の3つの方法について検討した。また、スペクトル妨害については、イオン種間の僅かの質量の差を利用して分離を行う方法(高質量分解能測定法)とエネルギー分布の違いを利用して分離を行なう方法(エネルギーフィルタリング法)について検討した。

第1章では、二次イオン質量分析法の装置について概説し、次いで、これまでの研究報告を基に各種の材料分析に対する現状を述べた。セラミックスに対して適用する際の問題点である絶縁性試料に適用する場合のチャージアップ(電荷の蓄積)と多元素を含む試料に適用する際のスペクトル妨害の問題点について解説した。

第2章では、実験に用いた装置と器具および測定条件について述べた。用いたSIMS装置は走査型と投影型の2機種である。粉末試料の測定のためには、導電性粉末混合法と導電処理不要の2つの方法について検討した。また、焼結体試料の測定のために、チャージアップを電氣的に補正する方法を開発し、その特性の評価を行なった。それぞれの場合における測定条件を示した。

第3章では、導電性粉末混合法による絶縁物粉末試料の測定の際の問題点について検討した。導電性粉末として純度と粒度の観点から発光分析用の高純度グラファイト粉末がしばしば用いられるが、その中に偏在する不純物と機械的混合に基づく不完全な混合に起因する局所的なチャージアップによって引き起こされる二次イオンエネルギー分布の変化が分析に大きく影響することを明らかにした。

第4章では、導電性粉末混合法により酸化イットリウム中の希土類元素の定量を行った。定量は検量線法によって行い、標準試料は化学的方法によって溶液から調製した。マトリックスに由来する分子イオンによるスペクトル妨害を低減するために、エネルギー

ーフィルタリング法について検討した。

第5章では、導電性粉末混合法による酸化アルミニウム粉末中の不純物の定量について検討した。検量線法によって定量を行なう際には、いくつかの濃度の標準試料を必要とするが、酸化アルミニウムの場合入手不可能であった。そのため、均一な標準試料の調製法について検討した。得られた標準試料の均一性はNISTの標準試料と同程度であった。

第6章では、導電処理不要のセラミックス粉末の分析について検討した。金属性ディスクの中央の穴に適当な深さで粉末試料を埋め込んで測定を行なうことにより、チャージアップを効果的に低減することができた。一次イオン照射によって生じる試料表面からの二次電子の流れに着目してチャージアップの補正機構について議論した。試料表面のチャージバランスは安定で、定量分析の可能性についても言及した。

第7章では、絶縁物測定のための大幅なサンプルバイアスシフト法を提案した。本法は、サンプルバイアス電圧を調整することによってチャージアップを補正する方法で、一次イオンとして酸素負イオンを用い、正の二次イオンを検出したときに、絶縁物試料を何等の導電処理なしにそのまま導電体並みの感度で分析することができることを明らかにした。試料表面における分析位置と二次イオンの特性の関係について詳細に検討し、試料の中心では、絶縁物表面に形成される急峻な電荷勾配が適当なサンプルバイアス電圧の印加によって消失し、絶縁物を導電体と同じ取扱いで分析できることを示した。また、絶縁物試料に対しての高質量分解能測定が可能となり、複雑なマトリックスにおけるスペクトル妨害の低減にしばしば用いられるエネルギーフィルタリング法の効果性を検証することができた。

第8章では、前章で述べた大幅なサンプルバイアスシフト法をセラミックス焼結体の不純物分析に適用した。各元素の相対感度係数を求め、検出限界を算出したところ、代表的なセラミックスである酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結体中の不純物元素について、それぞれ5~24 ppb, 3~13 ppbであった。ICP発光分析法によるバルク分析値と比較したところ元素によって不一致がみられ、試料中における元素の不均一分布や原料粉末及び製造方法等に起因する試料毎の表面状態の違いに基づくものと推察された。SIMSのバルク分析への応用に際しては、表面を含めての試料の均一性に特に注意が必要で、SIMS分析用の標準試料の開発と共に、微小な粒界を多数含んだ固体表面とイオンとの相互作用に対する知識の蓄積が必要であろうと考えられる。

## 第2編 文 献

- 1) R. Castaing, G. Slodzian, *J. Microscopie*, **1**, 395 (1962).
- 2) H. J. Liebl, *J. Appl. Phys.*, **38**, 5277 (1967).
- 3) H. Nishimura, J. Okano, *Japan J. Appl. Phys.*, **8**, 1335 (1969).
- 4) H. Tamura, T. Kondo, H. Doi, I. Omura, S. Yaya, *Proc. Int. Conf. on Mass Spectroscopy*, Kyoto 1969, p. 205 (1970), (University of Tokyo Press).
- 5) 田村一二三, 佐藤公隆, “表面分析”, 染野 檀, 安盛岩雄編, 第2章 (1976). (講談社サイエンティフィク).
- 6) 角山浩三, 田村一二三, 玉置省三, 小西文弥, 草尾健司 (岡野 純, 西村 宏編集), “マイクロビームアナリシス”, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141 委員会編, p. 289 (1985), (朝倉書店).
- 7) A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, “Secondary Ion Mass Spectrometry”, (1987), (Wiley-Interscience, New York).
- 8) A. Lodding, “Inorganic Mass Spectrometry”, Edited by F. Adams, R. Gijbels, R. Van Grieken, p. 125 (1988), (Wiley-Interscience, New York).
- 9) R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee, “Secondary Ion Mass Spectrometry”, (1989), (Wiley-Interscience, New York).
- 10) 多田格三, “セラミックスのキャラクタリゼーション技術”, セラミックス編集委員会講座小委員会編, 第2章 (1987), (日本セラミックス協会).
- 11) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, 2nd edition, p. 181 (1976), (John Wiley and Sons Inc., New York).
- 12) 水田 進, “セラミック材料”, 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一編, p. 186 (1986), (東京大学出版会).
- 13) J. A. C. Broekaert, T. Graule, H. Jenett, G. Tölg, P. Tschöpel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **332**, 825 (1989).
- 14) G. Ziegler, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, 360 (1989).
- 15) A. R. Waugh, A. R. Bayly, K. Anderson, in “Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IV”, Springer Series in Chemical Physics **36**, A. Benninghoven, J. Okano, R. Shimizu, H. W. Werner (Eds), p. 138 (1984), (Springer-Verlag, Berlin).
- 16) 田村一二三, 表面科学, **9**, 65 (1988).
- 17) Cameca IMS-3F/4F用RAE-5MP 二次イオン像画像解析システム, (Charles Evans

and Associates, 301 Chesapeake Drive, Redwood City, California 94063 USA).

- 18) M. Grasserbauer, *Anal. Chim. Acta*, **195**, 1 (1987).
- 19) P. R. Boudewijn, K. T. F. Janssen, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 215 (1987).
- 20) F. Adams, F. Michiels, M. Moens, P. Van Espen, *Anal. Chim. Acta*, **216**, 25 (1989).
- 21) M. Grasserbauer, G. Stingeder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**, 701 (1990).
- 22) A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", p. 990 (1987), (Wiley-Interscience, New York).
- 23) A. Benninghoven, W. K. Sichter, *Anal. Chem.*, **50**, 1180 (1978).
- 24) R. W. Odom, G. Lux, R. H. Fleming, P. K. Chu, I. C. Niemeyer, R. J. Blattner, *Anal. Chem.*, **60**, 2070 (1988).
- 25) M. Barber, P. K. Sharpe, J. C. Vickerman, *J. Catalysis*, **41**, 240 (1976).
- 26) S. H. Alan, J. C. Vickerman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **79**, 185 (1983).
- 27) 滝沢一貴, 大野正明, 加地立史, 斎藤 宏, 染野 檀, 日本学術振興会マクロビームアナリシス第141 委員会第6回ローカルミーティング資料, p. 43 (1978).
- 28) T. Hirao, K. Inoue, S. Takayanagi, Y. Yaegashi, *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 505 (1977).
- 29) A. Lodding, L. Lundkvist, *Thin Solid Films*, **25**, 491 (1975).
- 30) T. J. Magee, K. S. Lee, R. Ormond, R. J. Blattner, C. A. Evans, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 447 (1980).
- 31) M. N. Rahaman, Y. Boiteux, L. C. De Jonghe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1171 (1986).
- 32) A. Kischkoweit, H. Koschmieder, K. J. Snowdon, S. Tougaard, W. Heiland, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 240 (1987).
- 33) H. W. Werner, A. E. Morgan, *J. Appl. Phys.*, **47**, 1232 (1976).
- 34) W. Reuter, M. L. Yu, M. A. Frisch, M. B. Small, *J. Appl. Phys.*, **51**, 850 (1980).
- 35) G. Borchardt, S. Scherrer, S. Weber, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 129 (1987).
- 36) D. K. Bakale, B. N. Colby, C. A. Evans, Jr., *Anal. Chem.*, **47**, 1532 (1975).
- 37) N. Shimizu, *Earth Planet Sci. Lett.*, **39**, 398 (1978).
- 38) A. Benninghoven, F. G. Rüdenauer, H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", p. 883 (1987), (Wiley-Interscience, New York).
- 39) G. Slodzian, *Ann. Phys.*, **9**, 591 (1964).
- 40) T. Ishizuka, *Anal. Chem.*, **46**, 1487 (1974).

- 41) A. E. Morgan, H. W. Werner, *Anal. Chem.*, **49**, 927 (1977).
- 42) K. Nakamura, S. Aoki, Y. Nakajima, H. Doi, H. Tamura, *Mass Spectrosc.*, **20**, 1 (1972).
- 43) G. Müller, *Appl. Phys.*, **10**, 327 (1976).
- 44) 池辺義紀, 岩本 寛, 問田 博, 田村一二三, *表面科学*, **10**, 345 (1989).
- 45) C. A. Andersen, H. J. Roden, C. F. Robinson, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3419 (1969).
- 46) G. Borchardt, H. Scherrer, S. Weber, S. Scherrer, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **34**, 361 (1980).
- 47) A. D. Appelhans, D. A. Dahl, J. E. Delmore, *Anal. Chem.*, **62**, 1679 (1990).
- 48) K. Tsunoyama, Y. Ohashi, T. Suzuki, *Anal. Chem.*, **48**, 832 (1976).
- 49) R. C. Deng, P. Williams, *Anal. Chem.*, **61**, 1946 (1989).
- 50) 石塚紀夫, 上養義則, 柘植 明, *分析化学*, **34**, 487 (1985).
- 51) W. Reuter, M. L. Yu, M. A. Frisch, M. B. Small, *J. Appl. Phys.*, **51**, 850 (1980).
- 52) M. Grasserbauer, G. Stingeder, G. Friedbacher, A. Virag, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 623 (1989).
- 53) G. J. Scilla, G. H. Morrison, *Anal. Chem.*, **49**, 1529 (1977).
- 54) 塩川二郎, 足立吟也共訳, "希土類元素の化学", p. 137 (1974), (化学同人) [N. E. Topp, "Chemistry of the Rare-Earth Elements", (1965), (Elsevier Pub. Co., Amsterdam)].
- 55) 多田格三, "レア・アース —その物性と応用—", 加納 剛, 柳田博明編, p. 102 (1980), (技報堂出版).
- 56) C. A. Burgett, J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **44**, 1739 (1972).
- 57) R. F. Sieck, C. V. Banks, *Anal. Chem.*, **44**, 2307 (1972).
- 58) J. M. Hwang, J. S. Shih, Y. C. Yeh, S. C. Wu, *Analyst*, **106**, 869 (1981).
- 59) R. J. Jawolowski, R. P. Weberling, D. J. Bracco, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 284 (1967).
- 60) O. H. Kriege, G. G. Welcher, *Talanta*, **15**, 781 (1968).
- 61) D. N. Hingle, *Analyst*, **94**, 864 (1969).
- 62) 田中俊徳, 山田鉄男, 城ノ口隆, 山田淳郎, 熊本和夫, 服部荘寛, *分析化学*, **31**, 385 (1982).
- 63) N. C. Ru, W. M. Chang, Z. C. Jiang, Y. E. Zeug, *Spectrochim. Acta*, **38B**, 175 (1983).
- 64) D. L. Nash, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 101 (1968).
- 65) 佐藤松次, 松井 博, 松原忠雄, *分析化学*, **20**, 215 (1971).
- 66) R. M. Dixit, S. S. Deshpande, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **288**, 180 (1977).
- 67) R. J. Jaworowski, J. F. Cosgrove, D. J. Bracco, R. M. Walters, *Spectrochim. Acta*,

- 23B, 751 (1968).
- 68) 佐藤松次, 松井 博, 松原忠雄, 分析化学, 20, 70 (1971).
- 69) K. Tomura, H. Higuchi, N. Miyaji, N. Onuma, H. Hamaguchi, Anal. Chim. Acta, 41, 217 (1968).
- 70) J. G. Bishop, T. C. Hughes, J. Radioanal. Nucl. Chem., 84, 213 (1984).
- 71) S. R. Taylor, Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1243 (1965).
- 72) J. Luck, W. Szacki, Fresenius Z. Anal. Chem., 309, 281 (1981).
- 73) M. M. Woyski, R. E. Harris, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8, p. 29 (1963), (Interscience, New York).
- 74) G. Ray, S. R. Hart, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 44, 231 (1982).
- 75) W. H. Gitzen, "Alumina As A Ceramic Material", (1970), (The American Ceramic Society., Ohio).
- 76) 水田 進, "セラミック材料", 材料テクノロジーシリーズ第13巻, 堂山昌男, 山本良一共編, p. 14 (1986), (東京大学出版会).
- 77) I. Khavezov, B. K. Tamnov, Fresenius Z. Anal. Chem., 290, 299 (1978).
- 78) T. A. Palmer, J. M. Winkler, Anal. Chim. Acta, 113, 301 (1980).
- 79) B. Nikolova, N. Iordanov, Talanta, 29, 861 (1982).
- 80) T. N. van der Walt, F. W. E. Strelow, Anal. Chem., 57, 2889 (1985).
- 81) T. Ishizuka, Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Kamiyanagi, Anal. Chim. Acta, 161, 285 (1984).
- 82) 原田芳文, 倉田奈津子, 分析化学, 35, 641 (1986).
- 83) H. A. Foner, Analyst, 109, 1469 (1984).
- 84) H. Bennett, G. J. Oliver, M. Holmes, Trans. J. Br. Ceram. Soc., 76, 11 (1977).
- 85) W. A. Bettison, J. Br. Ceram. Soc., 5, 173 (1968).
- 86) 佐々木正夫, 馬田洋一, 渡辺弘美, 梅崎 博, 分析化学, 35, 753 (1986).
- 87) M. Grasserbauer, G. Stingeder, P. Wilhartitz, M. Schreiner, U. Traxlmayr, Mikrochim. Acta, 1984 III, 317.
- 88) C. A. Andersen, J. R. Hinthorne, Anal. Chem., 45, 1421 (1973).
- 89) J. D. Ganjei, D. P. Leta, G. H. Morrison, Anal. Chem., 50, 285 (1978).
- 90) A. Benninghoven, F. G. Ridenauer, H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", p. 290 (1987), (Wiley-Interscience, New York).
- 91) H. W. Werner, N. Warmoltz, J. Vac. Sci. Technol., A2, 726 (1984).
- 92) W. M. Lau, N. S. McIntyre, J. B. Metson, D. Cochrane, J. D. Brown, Surf. Interface Anal., 7, 275 (1985).
- 93) J. B. Metson, G. M. Bancroft, N. S. McIntyre, W. J. Chauvin,

- Surf. Interface Anal., 5, 181 (1983).
- 94) S. J. B. Reed, Mineral. Mag., 53, 3 (1989).
- 95) A. Benninghoven, F. G. Ridenauer, H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", p. 885 (1987), (Wiley-Interscience, New York).
- 96) J. Karanatsios, C. Freiburg, W. Reichert, H. Barnert-Wiemer, J. Anal. Atomic Spectrom., 3, 979 (1988).
- 97) 上菴義則, 森川 久, 柘植 明, 飯田康夫, 石塚紀夫, 分析化学, 40, T183 (1991).
- 98) 上菴義則, 森川 久, 柘植 明, 飯田康夫, 石塚紀夫, 森下浩二, 第21回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集, p. 22 (1990).

本研究はセラミックスの分析法の確立を目的として、ICP発光分析法および二次イオン質量分析法による研究をとりまとめたものである。

セラミックスと人類の関わりは古く、最初に道具として用いた石器にはじまり、土器、陶磁器、ガラス、セメントへと続く。これらの従来のセラミックスはいずれもケイ酸塩であり、硬く、さびず、燃えないという優れた特質を有しているものの、あるものは加工性に乏しく、また、あるものは脆いといった欠点がある。この欠点を補うべく新しい材料の開発が進められ、様々な金属材料および有機材料が生み出されてきた。一方、近年の材料科学の進展の中で、ケイ酸塩以外の無機固体物質に関する研究が活発に行われるようになり、今日、ファインセラミックスと総称されている、金属材料や有機材料にはない優れた数々の特性を備えた種々の無機材料が開発されるに至った。それらは、精選された高純度の原料を用いて、高度に管理、制御された製造過程と技術によって製造され、精密に設計、制御された構造と共に機械的、化学的、電気的性質等について優秀な特性を備えており、機能性あるいは構造的セラミックスとして実用化されているものも多い。セラミックスは、金属材料、有機材料とならんで、材料科学において重要な地位を占めているのが現状である。しかしながら、セラミックスの材料科学は、膨大な知識の蓄積と多種多様の優れた材料の開発実績を有する金属材料に関する材料科学と比較すると、まだ発展途上の段階と言える。セラミックスの今後の発展のために要求されていることは、既知材料の一層の高性能化および新規な機能を有する材料の開発であり、これに対応するためには合成—キャラクタリゼーション—物性測定の密接な関連に立脚した材料設計的な手法が必要とされる。セラミックスの有する特性の数々は、原料中に含まれる不純物や合成過程において混入する不純物によって影響を受けるため、キャラクタリゼーションの一環として、不純物の定量が重要な要素として位置づけられる。セラミックスの分析に際して求められる要件は、多元素についての高感度分析であり、従来から金属あるいは有機材料などの材料分析に用いられてきた種々の分析法の一部が、特定の組成あるいは形態のセラミックス試料に対して適用されているが、多かれ少なかれ問題を抱えているのが実情である。そのため、セラミックスの分析に関してより汎用性が高く、多元素についての高感度分析が可能な分析法の開発が強く要望されている。本研究はこのような背景のもとに行われた。

第1編ではICP発光分析法を適用して、主に原料粉末を対象として、不純物の高感度定量法について検討した。難分解性の各種セラミックスを汚染なく完全に分解するために、テフロン容器を用いる酸分解法を適用し、測定に際しての共存物質による影響に

について詳細に検討した。個々のセラミックス原料粉末についての酸分解条件と測定条件の最適化を行った後、実際試料の分析について検討した。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、現在までの研究報告を基にICP発光分析法の装置について概観し、測定条件および試料分解法について概説した。ICP発光分析法における一般的な試料導入形態は溶液であるため、試料の溶液化が必要である。現在行われている無機および有機物質の分解法について概説し、現状の各種の分解法のうちでテフロン容器と高純度の酸を用いる加圧酸分解法がセラミックスの分解に好適であることを示した。次いで、セラミックスに対する応用研究の現状について概説し、セラミックス中の不純物の多元素・高感度分析の確立を目指す上で、試料の溶液化と測定条件の最適化の2点が重要な検討課題であることを示した。

第2章では、実験に用いた装置および試料分解操作について述べた。高感度分析のためには、汚染の極力少ない分解法を採用しなければならない。本研究においては、高純度の酸と汚染の少ないテフロン容器を用いる酸分解法について検討した。用いることのできる酸の種類には限りがあり、また、分解温度にも制限があることから、試料の完全分解のためには、試料に最も適した酸の選択と分解温度の設定が重要な要素であった。測定にあたっては、試料や酸の構成元素などの共存物質によるバックグラウンドレベルの変動や発光強度の低下などの影響を適確に把握し、実際試料の分析のための測定条件を最適化する必要があった。

第3章から第8章では、各種のセラミックス粉末試料に関して、分解条件と測定に際しての共存物質による影響について個々に詳細にわたって検討した。第3章では酸化アルミニウム、第4章では酸化チタン、第5章ではチタン酸バリウム、第6章では窒化ホウ素、第7章では炭化チタンおよび窒化チタン、第8章では炭化ジルコニウムおよび窒化ジルコニウムをそれぞれ対象とした。その結果、個々のセラミックス粉末試料に対して最適の酸分解法を確立すると共に、測定における共存物質による影響を実際試料の分析のために、マトリックスマッチングさせた標準溶液を用いて検量線を作成し、同一条件で測定を行うことにより、セラミックス原料粉末中の微量の不純物を高感度でしかも広いダイナミックレンジで精度良く定量できることを明らかにした。

第2編では二次イオン質量分析法を適用して、固体試料を分解操作なしでそのまま測定することができるという特長を活かし、原料粉末と焼結体を対象としての絶縁性セラミックスの分析について検討した。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、二次イオン質量分析法の装置について概説し、次いで、これまでの研究報告を基に各種の材料分析に対する現状を述べた。セラミックスに対して適用する際の問題点である絶縁性試料に適用する場合のチャージアップ（電荷の蓄積）と多元素を含む試料に適用する際のスペクトル妨害の問題点について解説した。

第2章では、実験に用いた装置と器具および測定条件について述べた。用いたSIMS装

置は走査型と投影型の2機種である。測定条件は、粉末試料の測定のための導電性粉末混合法と導電処理不要の方法および焼結体試料の測定のためのチャージアップを電氣的に補正する方法の3つの場合について示した。

第3章では、導電性粉末混合法による絶縁物粉末試料の測定の際の問題点について検討した。導電性粉末として純度と粒度の観点から発光分析用の高純度グラファイト粉末がしばしば用いられるが、その中に偏在する不純物と機械的混合に基づく不完全な混合に起因する局所的なチャージアップによって引き起こされる二次イオンエネルギー分布の変化が分析に大きく影響することを明らかにした。

第4章では、導電性粉末混合法による酸化イットリウム中の希土類元素の定量について検討した。定量は検量線法によって行い、標準試料は化学的方法によって溶液から調製した。マトリックスに由来する分子イオンによるスペクトル妨害を低減するために、エネルギーフィルタリング法について検討し、良好な結果を得ることができた。

第5章では、導電性粉末混合法による酸化アルミニウム粉末中の不純物の定量について検討した。検量線法によって定量を行なう際には、いくつかの濃度の標準試料を必要とするが、酸化アルミニウムの場合入手不可能であった。そのため、均質な標準試料の調製法について検討した。得られた標準試料の均質性はNISTの標準試料と同程度であった。

第6章では、導電処理不要のセラミックス粉末の分析について検討した。金属性ディスクの中央の穴に適切な深さで粉末試料を埋め込んで測定を行なうことにより、チャージアップを効果的に低減することができた。チャージアップの補正機構について議論し、一次イオン照射によって生じる試料表面からの二次電子の流れが重要な因子であることを明らかにした。試料表面のチャージバランスは安定で、定量分析の可能性についても言及した。

第7章では、絶縁物測定のための大幅なサンプルバイアスシフト法を提案した。本法は、サンプルバイアス電圧（試料台に印加されている二次イオン引出し電圧）を従来よりも大幅に拡大した範囲で調整することによってチャージアップを補正する方法で、一次イオンとして酸素負イオンを用い、正の二次イオンを検出したときに、絶縁物試料を何等の導電処理なしにそのまま導電体並みの感度で分析することができることを明らかにした。試料表面における分析点と二次イオンの特性の関係について詳細に検討し、試料の中心では、絶縁物表面に形成される急峻な電位勾配が適切なサンプルバイアス電圧の印加によって消失し、絶縁物を導電体と同じ取扱いで分析できることを示した。また、絶縁物試料に対しての高質量分解能測定が可能となり、複雑なマトリックスにおけるスペクトル妨害の低減にしばしば用いられるエネルギーフィルタリング法の効果を検証することができた。

第8章では、前章で提案した大幅なサンプルバイアスシフト法をセラミックス焼結体

の不純物分析に適用した。化学分析用の標準試料より求めた相対感度係数を用いて、酸化アルミニウムおよび窒化ケイ素焼結体中の不純物の定量を行い、ICP発光分析法によるバルク分析値と比較したところ、元素によって不一致がみられた。これは、試料中における元素の不均一分布や原料粉末及び製造方法等に起因する試料毎の表面状態の違いに基づくものと推察された。本法は、難分解性セラミックス焼結体の分析に対して、バルク分析をはじめ表面あるいは局所分析などの高度な分析法として広範な応用性を有するものと期待されるが、今後の発展のためには、微小領域の均質性が保証されたマイクロビームアナリシス用の標準試料の開発と共に、微小な粒界を多数含んだ固体表面とイオンとの相互作用に対する知識の蓄積が必要であろう。

以上のように、本研究によって、ICP発光分析法および二次イオン質量分析法によるセラミックス原料粉末ならびに焼結体の高感度分析法が確立された。ICP発光分析法は、主に原料粉末の微量不純物分析に、また、二次イオン質量分析法は原料および焼結体の高感度不純物分析に極めて効果的であることを明らかにした。本研究は、これまで極く限られていたものでしかなかった両分析法によるセラミックスに対する応用研究の推進ならびに拡大に寄与するばかりではなく、将来のさらに進歩し、高性能化した広範な各種セラミックス原料および焼結体試料の分析の基礎となるものであるという点で意義深い。特に、二次イオン質量分析法は試料の分解操作なしでそのまま分析することができるため、セラミックス以外にも広く工業材料全般への発展的応用が大いに期待される。

## 関連論文

- [1] 加圧酸分解-誘導結合プラズマ発光分析法による酸化アルミニウム中の微量不純物の定量  
森川 久, 飯田康夫, 石塚紀夫, 横田文昭,  
分析化学, 35, 636 (1986).  
(本論文, 第1編, 第3章)
- [2] 誘導結合プラズマ発光分析法による酸化チタン中の不純物の定量  
森川 久, 柘植 明, 飯田康夫, 上菴義則, 石塚紀夫,  
分析化学, 36, 306 (1987).  
(本論文, 第1編, 第4章)
- [3] Determination of Impurities in Barium Titanate by  
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry  
Hisashi Morikawa, Toshio Ishizuka,  
Analyst, 112, 999 (1987).  
(本論文, 第1編, 第5章)
- [4] 誘導結合プラズマ発光分析法による窒化ホウ素中の不純物元素の定量  
森川 久, 上菴義則, 飯田康夫, 柘植 明, 石塚紀夫,  
分析化学, 37, T218 (1988).  
(本論文, 第1編, 第6章)
- [5] Determination of Impurities in Titanium Carbide and Titanium  
Nitride by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry  
Shunsaku Sakakibara, Yoshinori Uwamino, Hisashi Morikawa,  
Yasuo Iida, Akira Tsuge, Toshio Ishizuka,  
Analyst, 114, 1663 (1989).  
(本論文, 第1編, 第7章)
- [6] Determination of Impurities in Zirconium Carbide and Nitride by  
Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry  
Toshio Ishizuka, Yoshinori Uwamino, Hisashi Morikawa,  
Yasuo Iida, Akira Tsuge,  
Anal. Sci., 6, 315 (1990).  
(本論文, 第1編, 第8章)

- [7] Problems in Impurity Analysis of Insulating Powder Sample  
by SIMS

Hisashi Morikawa, Yasuo Iida, Yoshinori Uwamino, Toshio Ishizuka,  
Mass Spectrosc., 39, 337 (1991).

(本論文, 第2編, 第3章)

- [8] Determination of Rare Earth Elements in Yttrium Oxide by  
Secondary Ion Mass Spectrometry

Hisashi Morikawa, Yoshinori Uwamino, Toshio Ishizuka,  
Fresenius J. Anal. Chem., 336, 210 (1990).

(本論文, 第2編, 第4章)

- [9] Secondary Ion Mass Spectrometric Determination of Impurities  
in Aluminium Oxide

Hisashi Morikawa, Yoshinori Uwamino, Toshio Ishizuka,  
Analyst, 114, 679 (1989).

(本論文, 第2編, 第5章)

- [10] A Technique for Measurement of Insulating Powder Specimens  
by Secondary Ion Mass Spectrometry

Hisashi Morikawa, Yoshinori Uwamino, Toshio Ishizuka,  
Anal. Sci., 7, 779 (1991).

(本論文, 第2編, 第6章)

- [11] Analysis of Insulating Specimen by Using Extreme Sample Bias Shift  
Method in SIMS

Hisashi Morikawa, Yoshinori Uwamino, Toshio Ishizuka,  
Contributed to Mass Spectrosc.

(本論文, 第2編, 第7章)

- [12] 二次イオン質量分析法によるセラミックス焼結体の不純物分析

森川 久, 上菟義則, 飯田康夫, 石塚紀夫  
分析化学, 40, T189 (1991).

(本論文, 第2編, 第8章)

