

SIMSによるステンレスおよび低合金鋼の 定量分析

A Quantitative Analysis of Stainless and Low-alloy Steels by SIMS

山内 尚彦* 玉置 省三*
Naohiko Yamauchi Shozo Tamaki

(1993年10月28日 受理)

Low-alloy and stainless steels of known composition were Ar^{+} - (or O_2^{+} -) bombarded, and the secondary ion currents were converted to elemental concentrations with the help of the Saha-Eggert equation. When the secondary ions are emitted from the surface layer which contains as many oxygen atoms as possible, the calculated concentrations were sufficiently close to the specific values for most constituent elements. This indicates that the secondary ion emission from the surface layer of steels can be simulated by the local thermodynamic-equilibrium plasma model when the layer contains many oxygen atoms.

1. はじめに

2次イオン質量分析法 (SIMS)¹⁾は、真空中で数keVに加速した1次イオンのビームを固体試料に照射し、スパッタリングによって飛び出してくる構成元素のイオン (2次イオン) を質量分析する方法である。金属や半導体中の微量元素分析や微小部分分析、深さ方向分析などに広く用いられている。しかし、2次イオンが生成・放出される過程が十分に解明されておらず、標準試料を用いない定量分析法はまだ確立されていない。SIMSによる定量分析を困難にしている大きな理由は

- ①元素によってイオン化率に数桁の差がある、
- ②試料の主成分によって不純物元素のイオン化率が変化する (マトリックス効果)、

の2つである。

また、多くの実験によって2次イオンの放出が、試料のみならず1次イオンの照射条件にも依存することが明らかになってきている²⁾。

標準試料を用いる定量分析法として、検量線法や相対感度係数 (RSF) 法があるが、限られた場合にしか適用できない。

本研究では、試料表面のイオン照射部に局所熱平衡

(local thermodynamic equilibrium, 略してLTE) プラズマが形成され、そこから2次イオンが飛び出してくるという仮定に基づいた定量分析法³⁾を組成既知の低合金鋼およびステンレス鋼に適用した。そして、1次イオン照射条件および2次イオン電流測定条件を変えて測定と元素濃度計算を行い、定量精度がもっとも高くなる条件を探すとともに、そのときの定量限界を求めた。

2. 実験および計算方法

(1) LTE定量計算法

標準試料を用いない定量計算法として、LTEプラズマモデルに基づく方法^{3),4)} (以下にLTE法と略す) がある。これは原理的には、試料中にある2種類の含有元素の濃度が既知である場合、それらを用いて他の元素の濃度を求める方法である (この2元素を内部標準元素と呼んでいる)。

LTE法は、試料表面の1次イオン照射部にLTEプラズマが形成されていると仮定し、内部標準元素の濃度を用いてプラズマ状態を規定している2つのパラメータ (プラズマ温度 T と電子密度 N_e) を算出する。さらにこの T と N_e から他の元素のイオン化率を求めて濃度を計算することができる。初期の頃は、LTE法による定量分析の精度は、相対感度係数法などと比較すると低く、オーダー分析の程度であった。

* 評価技術部 分析技術研究室

しかし、筆者ら⁵⁾が調べた結果は、2種類の内部標準元素の濃度により定量計算を行う方法は

①分析精度が十分高くないこと、

②内部標準元素の選び方により分析精度が変わること、から、やや実用性に乏しいことが明らかになった。筆者ら⁵⁾は内部標準元素よりもできるだけ多くの構成元素について、系全体としての誤差が最も小さくなるまでTとN_eを繰り返し計算する方が定量精度が高くなることを見いだした。そこでこの方法により、各種の測定条件がLTE定量計算に与える影響を調べた。

次に、パラメータの探索について述べる。

(2) プラズマパラメータの探索

1次イオン照射部にLTEプラズマが生成し、その組成と同じ割合で2次イオンが飛び出すと仮定すると、プラズマ中での元素jのイオン化率は次のSaha-Eggertの式で求めることができる³⁾。

$$\frac{N_j^+}{N_j^0} = 2 \left(\frac{\sqrt{2\pi m_e k T}}{h} \right)^3 \frac{1}{N_e} \frac{Z_j^+(T)}{Z_j^0(T)} \times \exp\left(-\frac{E_j - \Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

ここでN_jは粒子密度、Z_jは電子分配関数、E_jはイオン化エネルギー、m_eは電子質量、hはプランク定数、kはボルツマン定数、添字の○と+は中性原子と正イオンを示す。分配関数Z_jはプラズマ温度Tの関数であり、Tの範囲に応じて、2種類の多項式^{6),7)}によって与えられている。ΔEはクーロン力によるE_jの補正項¹⁾で、

$$\Delta E = e^3 \left(\frac{8\pi N_e}{kT} \right)^{1/2} \quad (1')$$

で与えられる。ただし、eは電子の素電荷である。

TとN_eが決まれば(1)式よりN_j⁺/N_j⁰を求めることができる。このとき、測定した2次イオン電流I_j⁺と各元素の質量数m_jから各元素濃度C_j(at%)は、

$$C_j = \frac{\sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0/N_j^+)}{\sum_j \sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0/N_j^+)} \quad (2)$$

で与えられる。√m_jの項を使って、イオンの質量による二次電子増倍管の感度差を補正している。前述のように通常、LTE法では2つの内部標準元素濃度からTとN_eを求めてその他の元素の濃度計算をする。しかし筆者らはまず任意にTとN_eの初期値を決めて濃度を計算し、各元素の化学分析濃度と比較して、相対誤差の2乗和R₂を

$$R_2 = \sum_j \left(\frac{\text{計算濃度} - \text{化学分析濃度}}{\text{化学分析濃度}} \right)_j^2 \quad (3)$$

により計算した。さらにTとN_eを変えて繰り返し計算を行い、R₂が最小になるTとN_eを探索した。

R₂を最小(このときのR₂をR_{2-min}とする)にするTとN_eがその測定条件におけるプラズマパラメータの最適値であり、このときの各元素の濃度が定量の限界である。

筆者らはこの濃度を用いて、LTEプラズマの仮定がどのような測定条件のときに成り立つかを検討した。

(3) 実験

濃度既知の試料として、アメリカ・NIST製のSRM661(低合金鋼)とSRM444(ステンレス鋼)を使用した。両試料の成分元素の濃度を表1、3の化学分析値の欄に示した。試料の前処理は、Si成分の分析を行うことを考慮してナイロンパフとダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、アセトン洗浄した後、ただちにSIMS試料室に入れた。この試料にSIMS装置(日立製作所製IMA-2SS)を使って、エネルギー6 keV、電流密度1.5×10⁻¹A/cm²、直径400~600μmのAr⁺(またはO₂⁺)イオンビームを照射し、成分元素の2次イオン電流を測定した。

測定にあたって、

①高真空(~3×10⁻⁵ Pa)の試料室に導入した酸素の圧力(6×10⁻⁶~4×10⁻³ Pa)

②2次イオンエネルギー(試料台バイアス電圧)を変えた。

測定した各2次イオン電流値を用いて、上述の方法でR_{2-min}を求め、得られた濃度と測定条件を比較した。

なお、実験に使用したSIMS装置は、油拡散ポンプの使用による試料室内の油汚染のため、各試料中のC(炭素)イオンの正確な測定が困難である。それゆえ本研究ではCを対象元素に入れなかった。

(4) シリコンの2次イオン電流

主成分が鉄の試料の場合、2次イオンの中に⁵⁶Fe²⁺が極めて多く、⁵⁶Fe²⁺もかなり多数検出される。マススペクトル上で⁵⁶Fe²⁺は質量対電荷比がおおよそM/Z 28の位置に現われ、²⁸Si⁺とはほぼ重なってしまう(これらを互いに妨害イオンという)。正確にはM/Zが⁵⁶Fe²⁺では27.967470、²⁸Si⁺では27.976927であり、その差は約0.01であるから、この2つのイオンを分離するには装置の質量分解能M/ΔMが2800以上でなければならない。筆者らが使用したSIMS装置の質量分解能は200程度であった。

また、Fe²⁺とSi⁺を分離するために後者として同位体である³⁰Si⁺を測定する方法もあるが、Siの含有量が少ない試料では³⁰Si⁺の2次イオン電流が小さいため、本研究では感度の点からこの方法を適用できなかった。

そこで、妨害イオンの影響を除くために純鉄による補正曲線を用いた。図1は、2 at ppmのSiを含んだ「純鉄」を用いて上述の条件で測定し、試料室酸素圧に対する2次イオン電流の比I(M/Z 28)/I(M/Z 56)を描いたものである。

さらに「純鉄」中のSiの影響を知るために、鉄合金中の²⁸Si⁺の検量線(図2)を作成した。検量線の作成は、ナイロンパフとダイヤモンドペーストで鏡面研磨した標準試料FXS-301, 306, 1166を使用し、図1に対するのと同

じ条件で測定した。試料室酸素圧は 1.33×10^{-3} (Pa) であった。図2のSiの検量線から、2 at ppmのSiを含んだ鉄試料について、相対2次イオン電流 $I(^{28}\text{Si}^+)/I(^{56}\text{Fe}^+)$ を 2.6×10^{-6} と読み取ることができる。一方、図1より、 1.33×10^{-3} (Pa) の酸素圧では $I(M/Z\ 28)/I(M/Z\ 56)$ すなわち $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ は 5.2×10^{-5} である。これらの結果から図1の測定で得られたM/Z 28の2次イオンのほとんどが Fe^{2+} であったといえる。同様の測定から他の酸素圧においても図1のM/Z 28の2次イオンの90%以上が Fe^{2+} であった。これらのことから、図1に示すように縦軸 $I(M/Z\ 28)/I(M/Z\ 56)$ は $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ を表すことが明らかになった。

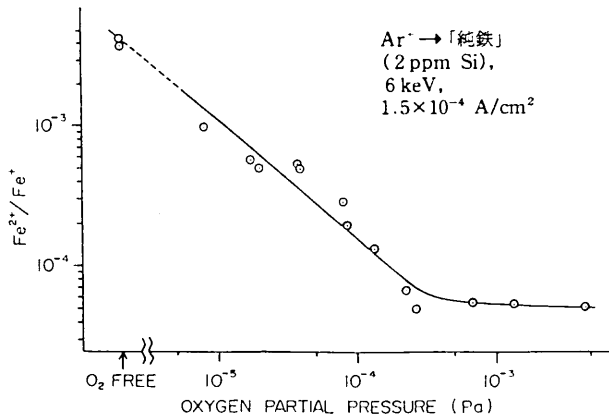


図1 試料室酸素圧に対する相対2次イオン電流 $^{56}\text{Fe}^{2+}/^{56}\text{Fe}^+$ の変化

Variation of relative ion current $^{56}\text{Fe}^{2+}/^{56}\text{Fe}^+$ with oxygen pressure in the sample chamber.

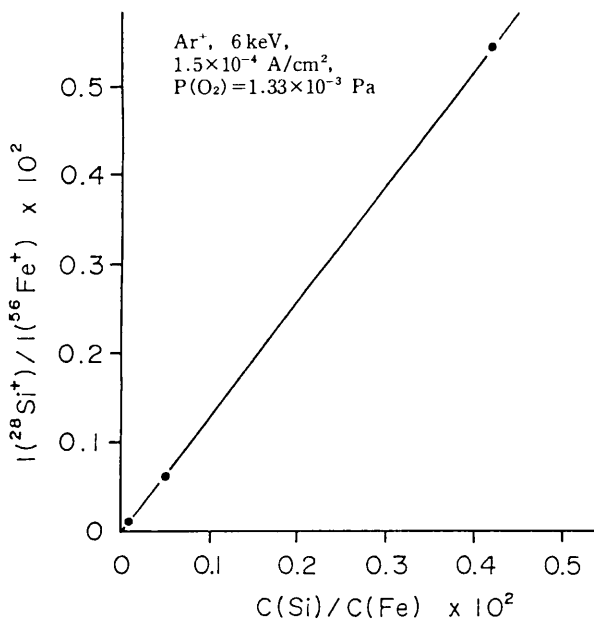


図2 鉄系合金からの $^{28}\text{Si}^+$ の検量線

A calibration curve for $^{28}\text{Si}^+$ from Fe-based alloys.

以上により本研究で対象にしている試料SRM661およびSRM444について、 $^{28}\text{Si}^+$ の2次イオン電流は、 Fe^{2+} の

妨害を取り除くため、補正式

$$I(^{28}\text{Si}^+) = I(M/Z\ 28) - I(M/Z\ 56) \times \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^+} \quad (4)$$

により求めることができる。

同様の問題は $^{27}\text{Al}^+$ と $^{54}\text{Fe}^{2+}$ の間でも起こりうるが、同位体存在比から求められる $I(^{54}\text{Fe}^{2+})$ に対して $I(M/Z\ 27)$ が十分大きいことから、後者は $^{27}\text{Al}^+$ であると判断した。

3. 結果と考察

(1) 酸素の効果 ($\text{Ar}^+ \rightarrow$ 低合金鋼)

SIMSにおいて試料室への酸素導入は、2次イオン電流の安定化や正の2次イオンの増大などの効果があることが知られている。また、Ni-CrやFe-Ni-Cr合金のLTE法による定量分析において、酸素が全体の定量精度を高める働きをすることが報告されている^{5),8)}。そこで今回、鉄系合金に対する酸素の効果を調べた。

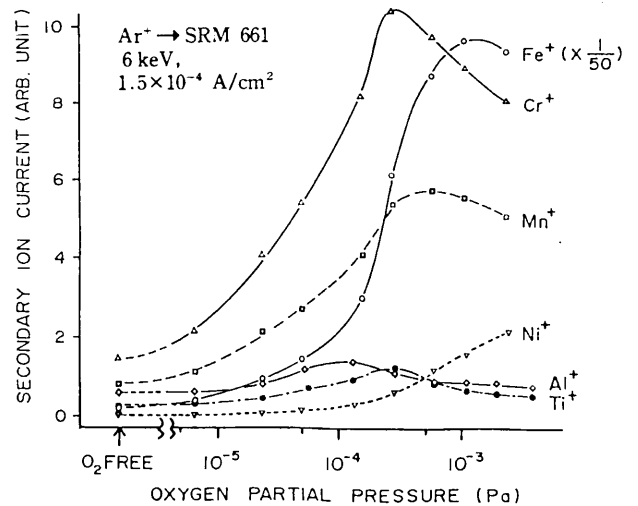


図3 酸素圧に対する絶対2次イオン電流の変化

Variation of absolute secondary ion currents with oxygen pressure.

図3は、低合金鋼SRM661において、試料室酸素圧に対する6種類の元素の2次イオン電流の変化を描いたものである。電流値はどの元素でも酸素圧の増加と共に、最初は増大し、飽和したのち減少する傾向がある。LTE法による定量精度を左右する相対2次イオン電流が酸素圧によって変わることから、定量精度を高くするには最適な酸素圧を選ぶ必要があることがわかる。

各酸素圧における測定値に対して2-(2)に述べた方法で $R_{2-\min}$ を計算し、その結果をプロットしたのが図4である。試料室が高真空の時 $R_{2-\min}$ は大きい。少しでも試料室に酸素を導入すると $R_{2-\min}$ は急激に小さくなり、酸素圧の増大と共に徐々に減少していく。 Ar^+ 照射において $R_{2-\min}$ が最も小さくなった点をAとする。点A ($P(\text{O}_2) =$

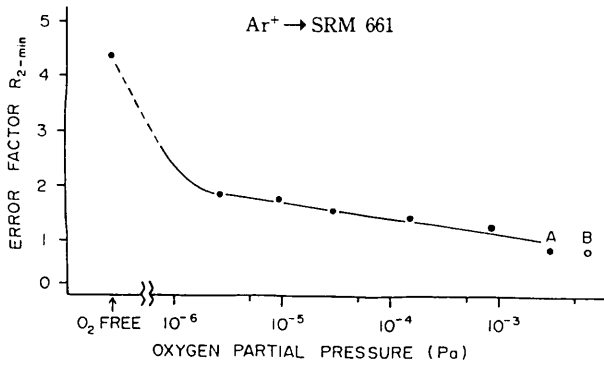


図4 酸素圧と $R_{2-\min}$ の関係

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$, 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

点B (O_2^+ 照射)

: 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $P(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

Plot of $R_{2-\min}$ vs. oxygen pressure

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$, 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

B is the result of bombardment of O_2^+ ,

: 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, $P(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

$2.9 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$)における各元素の濃度計算値と化学分析値との比較を表1および図5に示す。図5では横軸に化学分析値を、縦軸に計算値をとっている。どの元素についても相対誤差は小さく、したがって 45° の直線からのズレが小さい。また、直線からのズレ(相対誤差)は成分濃度の大小に無関係で、主成分でも微量成分でも同様に高い精度が得られていることがわかる。

表1 低合金鋼SRM661の化学分析濃度および図4のAでの計算濃度と相対誤差

Composition of a low-alloy steel SRM661, calculated concentrations and errors corresponding to Fig.4 A.

元素	化学分析濃度 (at%)	計算濃度 (at%)	相対誤差 (%)
Fe	95.61	95.9	0.32
Cr	0.796	0.56	-29
Ni	1.80	2.1	16
Mn	0.682	0.63	-7.8
Cu	0.0324	0.032	-1.1
Mo	0.0643	0.076	18
Ti	0.0272	0.032	17
Si	0.881	0.63	-29
V	0.0132	0.013	1.3
Al	0.0901	0.022	-75

$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$, 6 keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$

$P(\text{O}_2) = 2.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, $T = 3414 \text{ K}$,

$N_e = 1.00 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $R_{2-\min} = 0.83$

また、式(1)にあるように、プラズマパラメータ(プラズマ温度 T と電子密度 N_e)は各元素のイオン化率を決定する重要な因子である。試料室への酸素導入が2次イオン電流を変化させることは、イオン化率が変化することを表しており、これに応じてプラズマパラメータも変化すると考えられる。酸素導入時のプラズマ温度 T の最

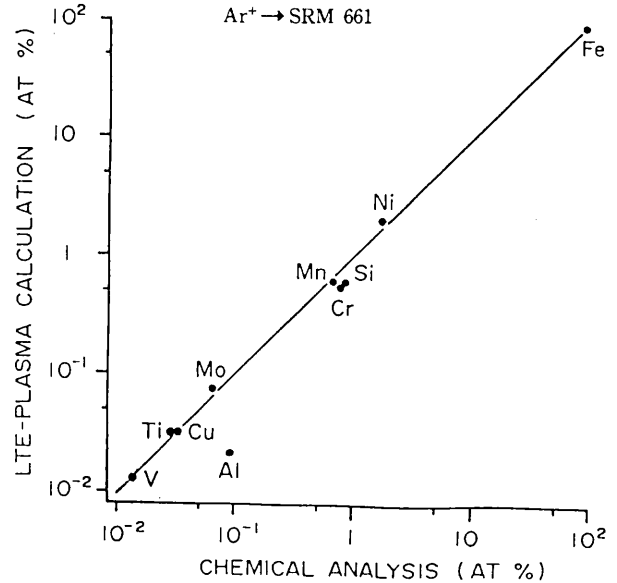


図5 図4のAでの既知濃度と計算濃度の比較

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$ (条件は表1に同じ),

実線からのズレは誤差を表す。

Comparison of calculated concentrations with specified values corresponding to Fig.4 A

: $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM661}$. Deviation from the solid line represents the error. For the parameters, refer to the caption to Table 1.

適値は2500Kから5500Kの間であり、試料室酸素圧の増加と共に増大する。このことは酸素導入によって金属元素の正の2次イオンが増大することと符合する。式(1)において、 T が増大すれば明らかにイオン化率も増加する。なお、現実にはイオン照射部がこのような温度になっているとは考えにくく、プラズマ温度 T はイオン照射部の擬似プラズマ状態をあらわす温度次元のパラメータと考えるのが良い。

(2) 酸素の効果 ($\text{O}_2^+ \rightarrow$ 低合金鋼)

筆者らの装置上の制約のため試料室に $5 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ 以上酸素を導入することは困難であった。しかし図4から、酸素圧をより高くできれば $R_{2-\min}$ がさらに小さくなることが予測される。このことを確かめるため1次イオン種として O_2^+ を用いて検討した。 O_2^+ の電流密度を J_p (A/cm^2)とすると、単位時間当たり表面に入射するイオン数は

$$Z_0 = J_p / 1.6 \times 10^{-19} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (5)$$

となる。数keVで加速された酸素イオンはほとんどが表面に注入されると考えてよい。

一方、気体分子運動論より、分子量 M 、圧力 P (Pa)、温度 T の雰囲気から固体表面に入射する分子数は

$$Z = 2.65 \times 10^{20} P(MT)^{-1/2} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (6)$$

である。(6)式で $M=32$, $T=300$ (K)とし、入射し

た酸素分子が吸着し、イオン衝撃により反跳注入される確率を1/8と仮定すると、表面層中に注入される気相起源の酸素分子数は

$$Z' = 2.70 \times 10^{18} P/8 \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}) \quad (7)$$

となる。(試料表面温度が高いので実際には解離吸着をす
ると思われるが、吸着数を分子を単位として数える考
え方で議論を進める。)

それゆえ1次イオンとして表面に注入される酸素数と
気相から表面に吸着後、反跳注入される酸素数が等しい
とすれば

$$P = 18.5 \times J_0 \text{ (Pa)} \quad (8)$$

したがって、 $J_0 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ (A/cm}^2)$ の O_2^+ イオン照射
は、 $P = 2.8 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ の試料室酸素導入に相当する。
よって、

[I] O_2^+ : イオン電流密度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ (A/cm}^2)$,
試料室酸素圧 : $3.6 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ ($O_2^+ + O_2$)

の条件での測定は

[II] Ar^+ : イオン電流密度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ (A/cm}^2)$,
試料室酸素圧 : $6.4 \times 10^{-3} \text{ (Pa)}$ ($Ar^+ + O_2$)

での測定に相当する。

表2 化学分析濃度および図4のBでの計算濃度と相対誤差
Specified and calculated concentrations and errors
corresponding to Fig.4 B.

元素	化学分析濃度 (at%)	計算濃度 (at%)	相対誤差 (%)
Fe	95.61	95.29	- 0.32
Cr	0.796	0.700	-12.0
Ni	1.80	2.44	35.5
Mn	0.682	0.844	23.8
Cu	0.0324	0.0343	5.90
Mo	0.0643	0.0509	-20.9
Ti	0.0272	0.0351	29.0
Si	0.881	0.553	-37.2
V	0.0132	0.0126	- 4.36
Al	0.0901	0.0370	-58.9

$Ar^+ \rightarrow SRM661$, 6keV, $1.5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$
 $P(O_2) = 3.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, $T = 5709.8 \text{ K}$,
 $N_0 = 1.00 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $R_{2-\min} = 0.816$

条件 [I] での測定および計算を行った結果を表2お
よび図6に示した。また、条件 [I] での測定は条件 [II]
での測定に相当するので、その時の $R_{2-\min}$ を条件 [II] の
酸素圧の位置、すなわち図4の点Bに示した。図4でわ
かるように、点Bの $R_{2-\min}$ は点Aでの値と比べてほとん
ど変わっていない。また、各元素の濃度計算結果を表1
と表2で比較すると、Alの相対誤差(約70%)を除いて
微量元素を含めて40%以内の誤差で計算できている点も

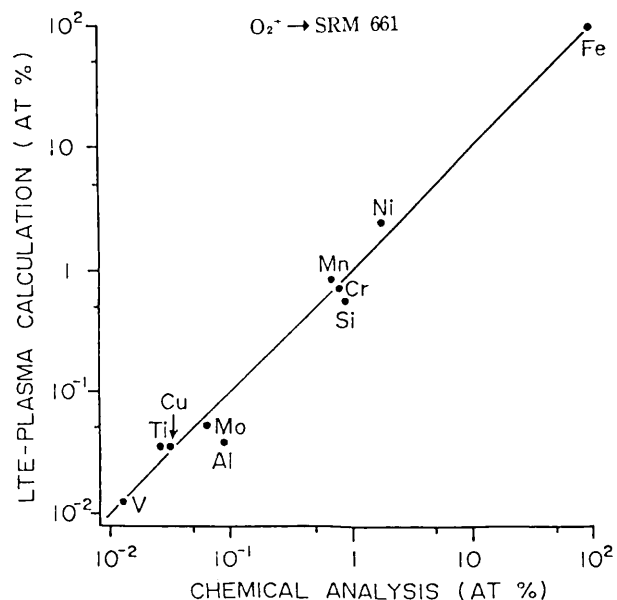


図6 図4のBでの化学分析濃度と計算濃度の比較
: $O_2^+ \rightarrow SRM661$ (条件は表2の同じ)

Comparison of calculated concentrations with specified
values corresponding to Fig.4 A
: $O_2^+ \rightarrow SRM661$. For the parameters, refer to the caption
to Table 2.

ほとんど変わらない。これらのことから点Aで酸素の影響は
ほぼ飽和しており、それ以上試料表面層中の酸素量を
増しても結果は変わらないといえる。

なお、§1で述べたマトリックス効果は、同系統のマ
トリックス(母材)では等しくなる。だから、本研究で
用いたものと異なる低合金鋼についても、上に述べたの
と同じ条件での測定結果ならびに上に求めたT, N_0 を用
いて計算すれば、各元素濃度をほぼ上述の誤差で得るこ
とができると思われる。

(3) 酸素の効果 ($Ar^+ \rightarrow$ ステンレス鋼)

前節では低合金鋼からの2次イオン放出に対する酸素
の影響について述べた。そのとき得られた結論は主成分
が鉄でその他の成分が微量の合金に対して成り立つ。し
かし、鉄以外の成分元素の濃度が多いステンレス鋼のよ
うな鉄合金に当てはまるかどうかは確かではない。それ
は§1で述べたマトリックス効果を考えなければならな
いからである。このことを調べるために前節と同様の手
法をステンレス鋼(SRM444)に適用した。2次イオン電
流の測定は、SRM661に対する測定と同条件 (Ar^+ , 1
次イオンエネルギー 6 keV, イオン電流密度 1.5×10^{-4}
(A/cm^2))で行った。図7に試料室酸素圧と $R_{2-\min}$ の関
係を示した。SRM661の場合と同様に酸素圧の増加にと
もなって $R_{2-\min}$ が減少し、定量精度が高くなった。全体
誤差は図7の点Cで最も小さくなった。点Cにおける元
素濃度の計算値と化学分析値を表3および図8に示す。
低合金鋼の結果(図5)と比べると、いくつかの元素に

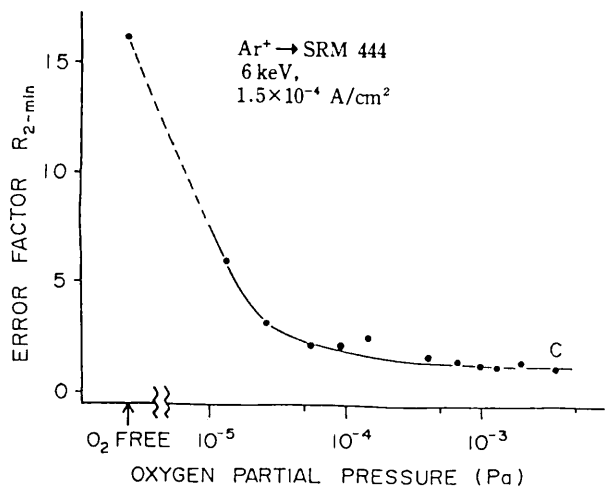


図7 酸素圧と $R_{2-\min}$ の関係

Plot of $R_{2-\min}$ vs. oxygen pressure.

において相対誤差がやや大きいですが、図8からステンレス鋼においても高い定量精度が得られたといえる。

表3 ステンレス鋼SRM444の化学分析濃度および図7のCでの計算濃度と相対誤差

Composition of a stainless steel SRM444, calculated concentrations and errors corresponding to Fig.7 C.

元素	化学分析濃度 (at%)	計算濃度 (at%)	相対誤差 (%)
Fe	62.02	74.08	19.4
Cr	21.75	14.00	-35.8
Ni	9.49	3.68	-61.2
Mn	4.64	5.88	26.7
Cu	0.208	0.261	25.6
Mo	0.132	0.0870	-34.1
Ti	0.0219	0.0235	7.42
Si	1.28	1.65	28.6
Co	0.206	0.228	10.9
Nb	0.119	0.160	34.8

$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM444}$, 6keV, 1.5×10^{-4} A/cm²
 $P(\text{O}_2) = 3.6 \times 10^{-3}$ Pa, $T = 5633.8$ K,
 $N_e = 1.02 \times 10^{20}$ cm⁻³, $R_{2-\min} = 1.01$

(4) 2次イオンエネルギー

2次イオンエネルギーは各元素の2次イオン電流を比較する際の重要な要素である⁹⁾。

筆者らの用いたSIMS装置では、試料台のバイアス電圧(2次イオン引き出し電圧)を2.90kV~3.00kVの間で変更することにより、測定する2次イオンのエネルギーを選択することができる。図9は、 2.9×10^{-3} (Pa)の酸素中でエネルギー6 keVの Ar^+ をSRM661に照射して得られた $^{56}\text{Fe}^+$ のエネルギー分布である。また、引き出し電圧が3.00kV, 2.95kV, 2.90kVのときのSRM661からの各元素の2次イオン電流を使って上記と同じ濃度計算を行い、求めた $R_{2-\min}$ を図9に示した。この結果から、2次イオンのエネルギーはLTE法による定量計算の結果にあまり

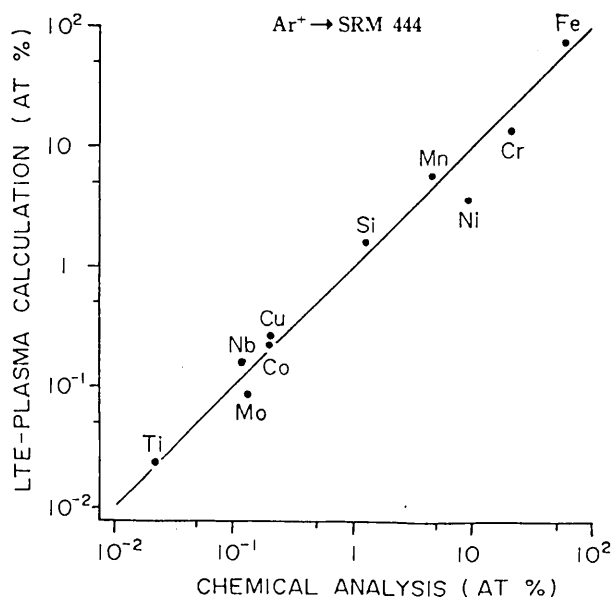


図8 図7のCでの化学分析濃度と計算濃度の比較
 $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{SRM444}$ (条件は表3に同じ)

Comparison of calculated concentrations with specified values corresponding to Fig.7 C.

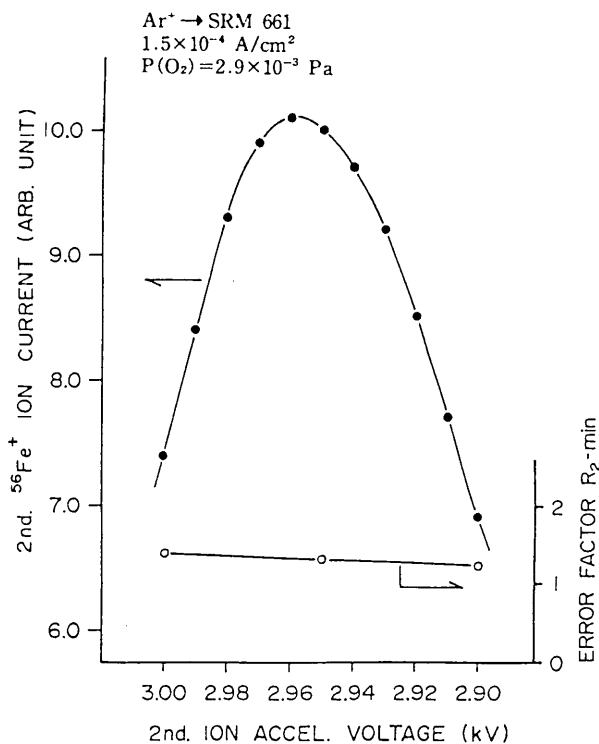


図9 $^{56}\text{Fe}^+$ のエネルギー分布および $R_{2-\min}$ の変化
 Energy distribution for $^{56}\text{Fe}^+$ -ions as well as variation of $R_{2-\min}$.

大きく影響しないことがわかった。

4. まとめ

組成既知のステンレス鋼および低合金鋼に酸素雰囲気中でエネルギー6 keV, 電流密度 1.5×10^{-4} A/cm²の Ar^+ (または O_2^+)ビームを照射し、表面にLTEプラズマ

ができているとして、Saha-Eggertの式および2次イオン電流の測定値を用いて濃度計算を行った。その結果、酸素圧を約 3×10^{-3} Pa以上にすればすべての元素について75%以内の誤差で濃度を求めることができることが明らかになった。この方法はSIMSによる標準試料を用いない定量分析法として有望であり、他のマトリックスの試料についても最適分析条件とプラズマパラメータを探索して定量限界を求めておくことが望まれる。

参 考 文 献

- 1) Benninghoven, A., Rüdener, F.G., Werner, H.W. Secondary Ion Mass Spectrometry. New York, John Wiley & Sons, 1987.
- 2) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. **41**, 25 (1993).
- 3) Andersen, C.A., Hinthorne, J.R. Anal. Chem. **45**, 1421 (1973).
- 4) Simons, D.S., Baker, J.E., Evans Jr, C.A. Anal. Chem. **48**, 1341 (1976).
- 5) Tamaki, S. Mikrochim. Acta. **1985-III**, 1.
- 6) de Galan, L., Smith, R., Winefordner, J.D. Spectrochim. Acta. **23B**, 521 (1968).
- 7) Tamaki, S., Kuroda, T. Spectrochim. Acta. **42B**, 1105 (1987).
- 8) Kuroda, T., Tamaki, S. Mikrochim. Acta. **1986-III**, 105.
- 9) Wucher, A., Oechsner, H. Surf. Sci. **199**, 567 (1988).