

九州大学中央分析センター

センター
ニュース

8

昭和60年 3月

目 次

分析機器解説シリーズ(8)・・・・・・・・・・・・・・・・	2
角度分散型 線分析装置	
トピックス・・・・・・・・・・・・・・・・	6
イオンマイクロアナライザによる深さ方向分析	
講演会、講習会の報告・・・・・・・・	10
お 願 い・・・・・・・・	11
・謝辞ならびに論文別刷の寄贈について	
お 知 ら せ・・・・・・・・	12
・高周波2極スパッタ装置の設置	

分析機器解説シリーズ(8)
角度分散型 X 線分析装置

理学部 岡 崎 篤

この装置は、昭和 58・59 両年度にわたって設置が認められた特別設備の第 2 年度分である。全体の構成については、本センターニュース Vol.2, No.1, 1984 p.6 を参照して頂きたい。

最初、単結晶自動 線回折装置のみを予定していたが、これに加えて、集中法粉末 線回折装置の購入も可能となったので、両者について概要を説明する。

1. 単結晶自動 線回折装置 (オランダ、ENRAF・NONIUS 社製 CAD・4 型)

これは単結晶試料を用いた結晶構造解析を主目的とする装置で、ハード部分は既に確立されたものと云える。Philips、理学電機、Siemens 等の各社の製品と比較して、本装置の最大の特徴はゴニオメータの構造にある。すなわら他の製品では、リング状の x 軸を有するのに対し、本装置では特許である k 軸を有する点である。この k 軸の構造は、試料上方に広い Open space を与えることが出来るので、高・低温・高圧などのアタッチメントの取付けが容易になる。本学での利用者には材料関係の研究者が多いことから、この利点は本質的であろう。図 1 に、ゴニオメータ、k、 θ 軸の配置を示す。

軸にゴニオメータヘッドが、またその先端に試料結晶が取付けてある。検出器を取付けてある 2 軸を含めた 4 軸の制御、回折 線強度の測定・記録は、ミニコンピュータ PDP 11/23 を親コンピュータとするマイコンで行う。また結晶構造決定は上記ミニコンにより行うが、回折測定、構造決定のためのソフト (SDP) は、広範囲の要求をカバーする膨大なものである。なお測定と平行して、2 組の構造決定の計算が可能である。

なおアタッチメントは次の 2 種が用意されている。

装置名	方式	温度範囲	安定度
高温装置	ガス吹付け	室温 ~ 1000K	±1K
低温装置	ガス吹付け	100K ~ 室温	±1K

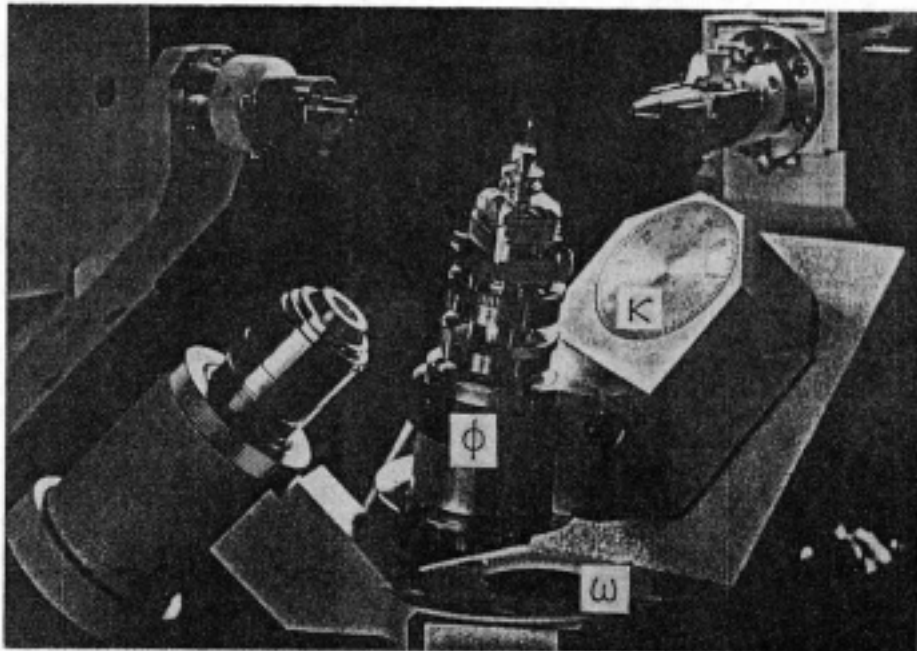


図1 CAD・4自動回折計のゴニオメータの中心部の構造

10 K付近までの低温で使えるアタッチメント（価格約 1000 万円）は将来の問題である。また、検出器にポータブル Ge 検出器を使用し、エネルギー分散法による測定を行うことも出来る。

この装置に関するスケジュールは次のようなものである。納入は3月中旬。下旬に、岡崎研のオペレータ予定者を中心とした少数の人にENRAF社の技術者が“測定”の講習を行う。この人達が2・3ヶ月にわたって充分マスターした所で、“構造決定”の講習が行われる。一般利用者に対する講習は、これら技術習得者によって、多分秋頃に行われる。少なくとも当分の間は、測定は専任オペレータが行う予定である。

早急に構造決定の必要がある試料をお持ちの方は、上記“講習”の段階に組込むことができると思いますのでお申し出下さい。

2. 集中法粉末 線回折装置 (西独、STOE 社製)

これは Guinier カメラにおけるフィルムを、位置敏感比例計数管 (P S P C) で置換したものに相当し、粉末または多結晶試料用の新型の高分解能回折装置である。図 2 にその原理を示す。微小焦点 線管からの発散ビームを、変曲ゲルマニウム結晶をモノクロメータとして、単色集束ビームとする。その途中に試料を置き、検出器には湾曲型 P S P C を用いるが、その際、回折ビームが集束する軌跡と P S P C の芯線とが一致するような配置を選ぶ。コリメータ系で分解能を上げる方式では、強度の損失を伴うが、この方式では強度を稼いだ上に分解能も上がることになる。P S P C の分解能は 0.1mm、カメラ半径から見て、 の分解能の良さが分って頂けるであろう。2 角度範囲約 60° のパターンを、2 分程度の測定時間で得ることが出来る。

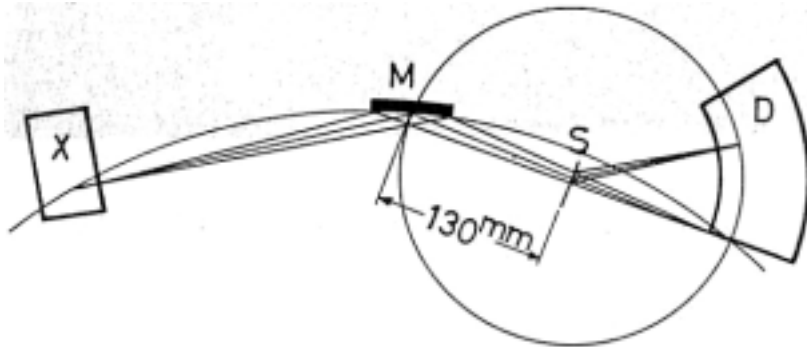


図2 STOE・集中法回折計の原理。 X : 線管、M : 変曲ゲルマニウム結晶モノクロメータ、S : 試料、D : 湾曲 P S P C 検出器

試料ホルダーには 2 通りあって、1 つは円形の孔に粉末あるいは薄膜試料を充填するもの、他の 1 つはキャピラリーである。前者については円の面内で、後者についてはキャピラリー軸の周りにそれぞれ回転することが出来る。予算の都合で高・低温装置の導入は次年度以降である。差当ってお手持ちの高・低温装置の使用を希望される方は御連絡下さい。

線発生装置は、既存の島津製作所製の粉末回折計と共用する。またコンピュータは、前記 P D P 1 1 / 2 3 の共用である。

測定および解析用のソフト (S T A D I / P) は次のプログラムからなる。

P O W D A T : 回折強度の測定、記録を行う。

R A W D A T : 生のデータの平滑化などの処理を行い、それをプリントまたはプロットする。

P E A K : 2 次微分法でピーク位置を決める。

P E A K E D : ピークを追加、消去し、2 、強度値を変更するなどの編集を行う。

I N D E X : 立方～単斜晶系について各ピークの指数を決定する。

H K L G E N : 格子定数から d および 2 値を計算する。

C A L I B : 次の P R O F のための前処理を行う。

P R O F : 重なり合った複数のピークの分離を行う。

オプションとしてはデータファイルの検索で資料の同定を行う S E A R C H などがあるが未購入である。

なお S T A D I / P の使用については、本装置以外で使用しないことなど守秘に関する誓約を S T O E 社と岡崎との間で交した上で使用出来ることになっているので、コピーを取るなど違反行為のないよう充分注意して頂きたい。

本装置も 3 月中旬には納入の予定である。多分、既設の島津製回折計にとって代る存在になると予想されるが、いくつかの問題があることを指摘しておきたい。それは、本装置が、単結晶自動回折計というかなりデリケートな装置と同室に設置されしかもコンピュータを共用するということと、島津回折計の使用頻度が相当高く本装置の利用件数も多いことが予想され、かつ現状では低レベルの利用者が存在するということから生ずる危惧に関するものである。解決策としては、他の機器で採用しておられる“測定責任者の登録”が考えられる。

本センターの線機器の中で最も利用者が多い機器となる見込みが大であるだけに、皆様の御協力をお願いする次第である。

トピックス

イオンマイクロアナライザによる深さ方向分析

工学部冶金学科 大 城 桂 作

イオンマイクロアナライザ (Ion Microprobe Mass Analyzer , IMA または I MMA) は、固体表面にイオンビームを照射し、スパッタさせて生じた 2 次イオンを質量分析する装置であり、H から U までの全元素を高感度 (Si 中 B の検出感度は 2ppb) で分析できる。IMA は機能及び構成面から投影型と走査型に大別されるが¹⁾、冶金学科に設置されている装置 (日立製作所製 IMA - 2aS 型) は後者に属し、図 1 に示すように、1 次イオン照射系と質量分析計で構成されている。1 次イオン系はデュオプラズマトロン

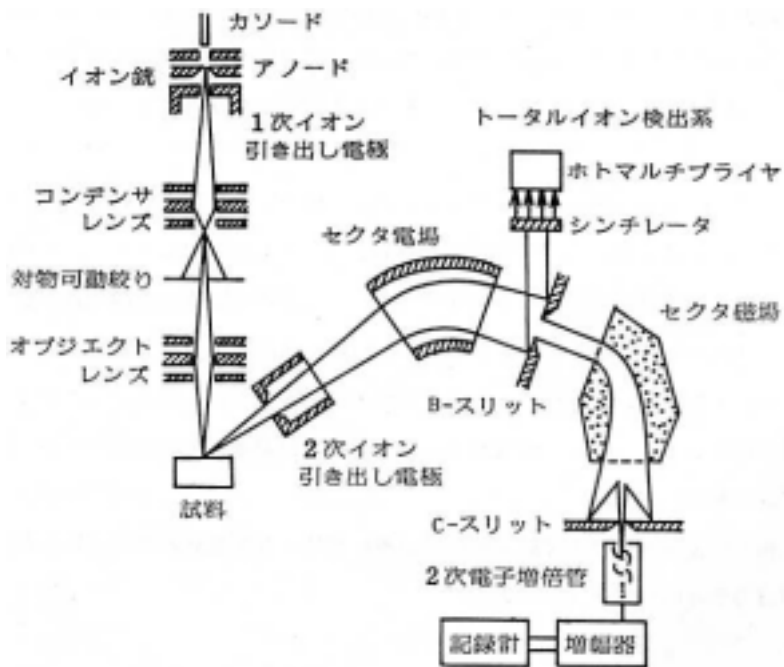


図 1. イオンマイクロアナライザの原理図

型イオン銃、2段の静電レンズ及び対物絞りから成り、イオン源では 2×10^{-7} Torr 以下の真空度に排気した後、 O_2 、 N_2 、 Ar ガスを $1 \sim 4 \times 10^{-5}$ Torr となるように導入し、アノード - カソード間に電圧 100V を印加して、プラズマを生成させる。そしてアノードと1次イオン引き出し電極の間に印加した $1 \sim 20$ KV の加速電圧で正または負のガスイオンビームを引き出し、2段の静電レンズにより $0.5 \sim 3000 \mu m$ に収束させて試料に照射する。照射位置は光学顕微鏡像及びイオン像を利用して高精度で選択できる。固体表面にイオンビームを照射するとスパッタリングが生じ、中性原子、分子、線、2次電子などとともにより2次イオンが放出される。この2次イオンを、試料 - 2次イオン引き出し電極間に ± 3 KV 印加して、質量分析計へ導く。2次イオンの初期エネルギーは数 eV ~ 数百 eV にばらついているので¹⁾ セクタ電場によりBスリットを通る2次イオン強度が最大となるようにエネルギー選択した後、セクタ磁場の走査により $M/M = 2000$ の分静能で質量分析する。C - スリットを通った2次イオンは2次電子増倍管に入り、2次電子放射を起こして増幅され、記録される。

I MAでは1次イオンの固体内への侵入深さは、 $1 \sim$ 数十 nm、2次イオンの脱出深さは数原子層程度であり、極く薄い表面層からの情報を得る²⁾。したがって、表面及び薄膜の分析装置として優れているが、試料表面に異質物が吸着すると、その影響が顕著に現われる。したがって本装置では、汚染源となる試料室内の残留ガス量を出来るだけ少なくするため、ターボ分子ポンプにより常時 10^{-9} Torr の真空度を維持し、必要に応じてチタンサブリーメーションポンプを併用して 10^{-10} Torr の超高真空を得ている。

2次イオン発生量は、1次イオン電流に比例するので、I MAの検出感度は、図2に示すように、1次イオンの電流密度及びビーム径が大きいほど高くなる³⁾⁴⁾。本装置の1次イオン電流は、ビーム径が数百 μm では 10^{-6} A 程度であるが、 $1 \mu m$ になると 10^{-9} A 以下になり、とくにイオン化効率の小さい元素の検出感度が著しく低下する。近年、 $1 \mu m$ 以下の微小領域の高感度分析を可能とする高輝度で微小点源を有する液体金属イオン源 (Liquid Metals Ion Source , LMIS) の開発が進められており⁵⁾、本装置にも近く LMIS を装着する予定である。

I MAによる定量分析法には、理論的補正計算法があるが、スパッタリング現象とくに2次イオンの発生機構が十分解明されておらず物理的根拠に問題があるため、精度も優れている検量線法が多用されている。鉄基合金に関しては多くのデータが得られており、図

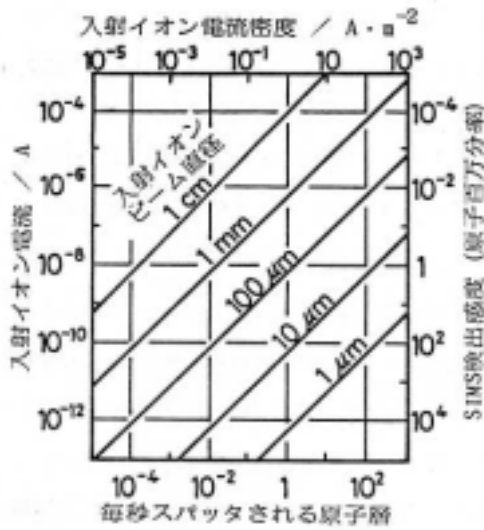


図2. 1次イオン電流—スパッタ速度—検出感度の関係図³⁾

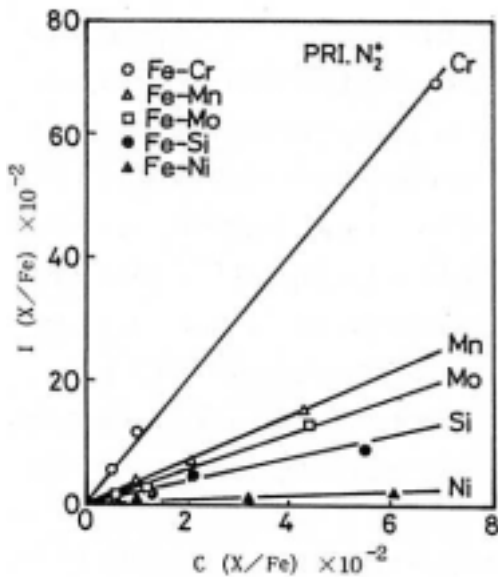


図3. 鉄中の各種合金元素の検量線⁷⁾

3に示すように、合金元素の2次イオン強度と鉄の2次イオン強度の比は合金濃度とよい直線関係にある⁷⁾。

1次イオンを照射し固体表面をスパッタしながら構成元素の2次イオン強度を記録することにより、固体表面から深さ方向の濃度分布を測定することができる。この場合、スパッタリングによって生じるクレータの形やスパッタ面の粗さが深さ方向分析の精度を左右する。ビームを同一個所に照射し続けるいわゆる均一ビーム法では、コンデンサレンズと対物レンズを調整してビーム内の電流密度を均一にすることにより、平坦なエッチングを得ることができる。1次イオンビームを偏向電極により試料表面上で走査させるビーム走査法では、ビーム内の電流密度分布によらずほぼ均一にエッチングされ、1次イオンビームと同期させて2次イオン信号を選択することにより、クレータ壁面近傍からの信号をカットすることもできる。スパッタ速度は、1次イオンエネルギーが高いほど大きい⁸⁾、図4に示すように、周体の種類によっても変化するので^{9) 10)}、構成元素の深さ方向分布を得るためには、あらかじめ試料のスパッタ速度を求めておく必要がある。

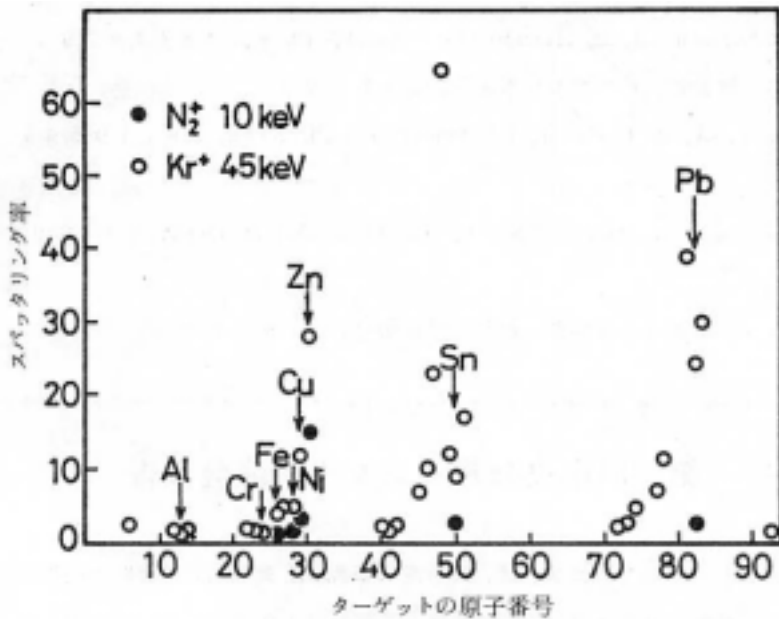


図4. N₂⁺イオン及びKr⁺イオンによる各種金属のスパッタ率¹⁰⁾

なお、絶縁物にイオンビームを照射すると試料表面が帯電し、分析不能となる。この対策として、本装置には試料室内に電子銃が装着されており、イオンビーム照射面に電子ビームを重畳して照射することにより、試料表面の電荷の蓄積を防ぐことができ、絶縁物でも安定した質量スペクトルが得られる。

以上のような機能を有するIMAは、金属の酸化、電析など各種表面反応機構の研究や金属、セラミックス中の偏析の研究などに利用されている。

参考文献

1. 染野 檀、安盛岩雄：表面分析、講談社、(1976) 20
2. 染野 檀、小林睦弘：日本金属学会会報、19 (1980) 355
3. 広川吉之助：日本金属学会会報、22 (1983) 4
4. J.a.McHugh: Methods of Surface Analysis, Elsevier Scientific Pub., (1975) 226

- 5 . 桜井利夫 : 応用物理、51 (1982) \ 1020
- 6 . C.A.Andersen, J.R.Hintherne : Anal, Chem ., 45 (1973) \ 14
- 7 . 白岩俊男 : 鉄と銅、69 (1983) \ 531
- 8 . P.K.Rot , J.M.Fluit , J.Kistemaker : Physica , 26 (1960) \ 1009
- 9 . O.Almen and G.Bruce : Nucl . Instert . and Method , 11 (1961) \ 279
- 10 . 金原稔 : スパッタリング現象、東京大学出版会、(1984)

第 3 回中央分析センター講演会報告

中央分析センターの第 3 回講演会は、理学部青峰教授と薬学部大倉教授の両先生に御講演をお願いし、昭和 60 年 2 月 5 日筑紫地区共通管理棟大会義室において午後 3 時 20 分より開催されました。

講演会は石橋センター長による挨拶に始まり、総理工山添教授を座長として青峰教授、石橋教授を座長として大倉教授の講演が行われました。

両先生にはそれぞれ御専門のテーマにつき該博なる講演をなされ、引き続き活発な質疑応答もあり、多数の来聴者に深い感銘を与え、午後 5 時盛会裡に終了しました。

講 習 会 報 告

エネルギー分散型 線回折計の設置に伴い、この装置の概要と操作法等の講習会が 2 月 26 日、岡崎篤、大瀨順彦 (理学部) 両先生を講師に迎えて行われました。

参加者 35 名に対し、午前 10 時より共同利用研究室にて約 1 時間の講義が行われた後、線分析室にて装置の基本的操作の説明がありました。午後には参加者持参の試料に対して実際の測定が行われ、午後 4 時盛会裡に終了しました。

お 知 ら せ

高周波2極スパッタ装置の設置（筑紫地区）

上記の装置が3月中旬中央分析センター溶解加工室に設置されました。利用は4月以降に可能となる見込ですが、お問合せは中央分析センター（筑紫地区）へお願いします。
装置仕様は以下のようです。

日電アネルバ社製 SPF - 210HRF 型

スパッタ方式		UP
ターゲット	方 式	プレナーマグネトロンカソード
	サ イ ズ	4インチ
	収 納 数 量	1基
基板ホルダー	サ イ ズ	80mm
	加 熱	MA×300
	冷 却 法	水冷（150 以下で水冷可能）
	逆スパッタ付	
スパッタ性能	ターゲット材	SiO ₂
	分 布 範 囲	50mm
	膜 厚 分 布	±15%
	スパッタ速度	1000 /min
排 気 性 能	到 達 圧 力	7×10^{-5} Pa(5×10^{-7} Torr)以下
	排 気 特 性	7×10^{-4} Pa(5×10^{-6} Torr)へあら引開始後15分以内
	測 定 位 置	D.P.側B - Aゲージにて測定
操 作 法	排 気	手 動
	スパッタリング	手 動
スパッタ電源		1 K W R F
スパッタ室	大 き さ	200mm×160mmH