U.D.C. 543.51.062 : 537.534.8

イオン マイクロアナライザによる定量分析

Quantitative Analysis with Ion Microanalyzer

田村一二三* Hifumi Tamura
石谷 亨** Tôru Ishitani
近藤敏郎* Toshio Kondô
中村一光*** Kazumitsu Nakamura
鹿又一郎**** Ichirô Kanomata

イオン マイクロアナライザによる定量分析には，従来，検量線法が用いられていたが，最近，イオンビーム照射部に局所的熱平衡プラズマが生成されているという考えに基づいた熱力学的分析法が開発された。この熱力学的アプローチは，検量線法で必要とした標準試料が不要であるばかりでなく，分析精度も良いために，今後，イオン マイクロアナライザの定量分析法として定着するものと考えられる。

ここでは，初めにイオン マイクロアナライザ装置と検量線法について簡単に述べ，次に，熱力学的分析法の基本的な原理，及び具体的な計算手続きについて説明し，最後に，本分析法の応用例について記述する。

1 緒 言

イオン マイクロアナライザ(以下，IMAと略す)は，固体試料を真空中でイオン衝撃し，試料から二次的に放出される二次イオンを質量分析することにより，試料の構成元素に関する情報を得ようとする分析装置である。IMAでは，分析が深さ方向も含めて三次元的にでき，且つ，その検出限界も非常に高いために，金属，非金属，半導体，公害物質など種種の分野で，現在，威力ある分析機器としてその有用性が認識されつつある[(1)~(6)]。しかし，定量性に関しては，検量線法と熱力学的分析法がその主な手法として提案されているが，現在二次イオン生成メカニズム自身があまりよく分かっていないために，必ずしも満足なものとはなっていない。

ここでは，初めにIMAの装置について簡単に述べ，次に定量分析法について説明する。定量分析法では，まず検量線法について概略を記述し，次に，より一般性があると言われている熱力学的分析法に関する基本的な原理，具体的な計算手続き，及び，本分析法を低合金鋼とステンレス鋼の標準試料に応用した場合の分析結果について詳細を記述する。

2 IMA装置

本実験で用いたIMA装置は製品として販売されている日立IMA-2形であり，この装置の特徴，構成については既に詳しい報告[(1)]があるので，ここではこの装置の概略のみを記述する。

IMA-2形は走査形IMAであり，**図1**にこの装置の原理図を，**図2**に外観写真を示す。この装置は一次イオン照射系，試料室，二次イオン分析系などで構成されている。一次イオン照射系は，イオン銃(改良デュオ プラズマトロン型)で発生したイオンを一次イオンビームとして引き出し，更に2段の静電レンズを通して試料上に集束させる役割をもつ。試料上のビーム径は，両レンズの調整により1～数百マイクロメートルの間で任意に変えられる。また，両レンズの間に置かれた偏向電極は，細く絞ったイオンビームを観察用ブラウン管(以下，CRTと略す)の電子ビームと同期させて試料表面上で走査し，そのとき試料から放出される二次電子，全二次イオン，あるいは特定元素イオンの強度をCRTの輝度変調に用いることにより，凸凹及び元素に関する試料表面の走査像を得るためのものである。この走査像による試料表面観察手法は，この装置の特徴の一つとなっており，走査形IMAと呼ばれるゆえんとなっている。更に，一次イオン分離のための1段の静電レンズをもったウイーン フィルタ[(7)]が，必要に応じてイオン銃の直下に取り付けられるようにオプションとして用意されている。**図2**にはウイン フィルタを取り付けた外観写真を示した。

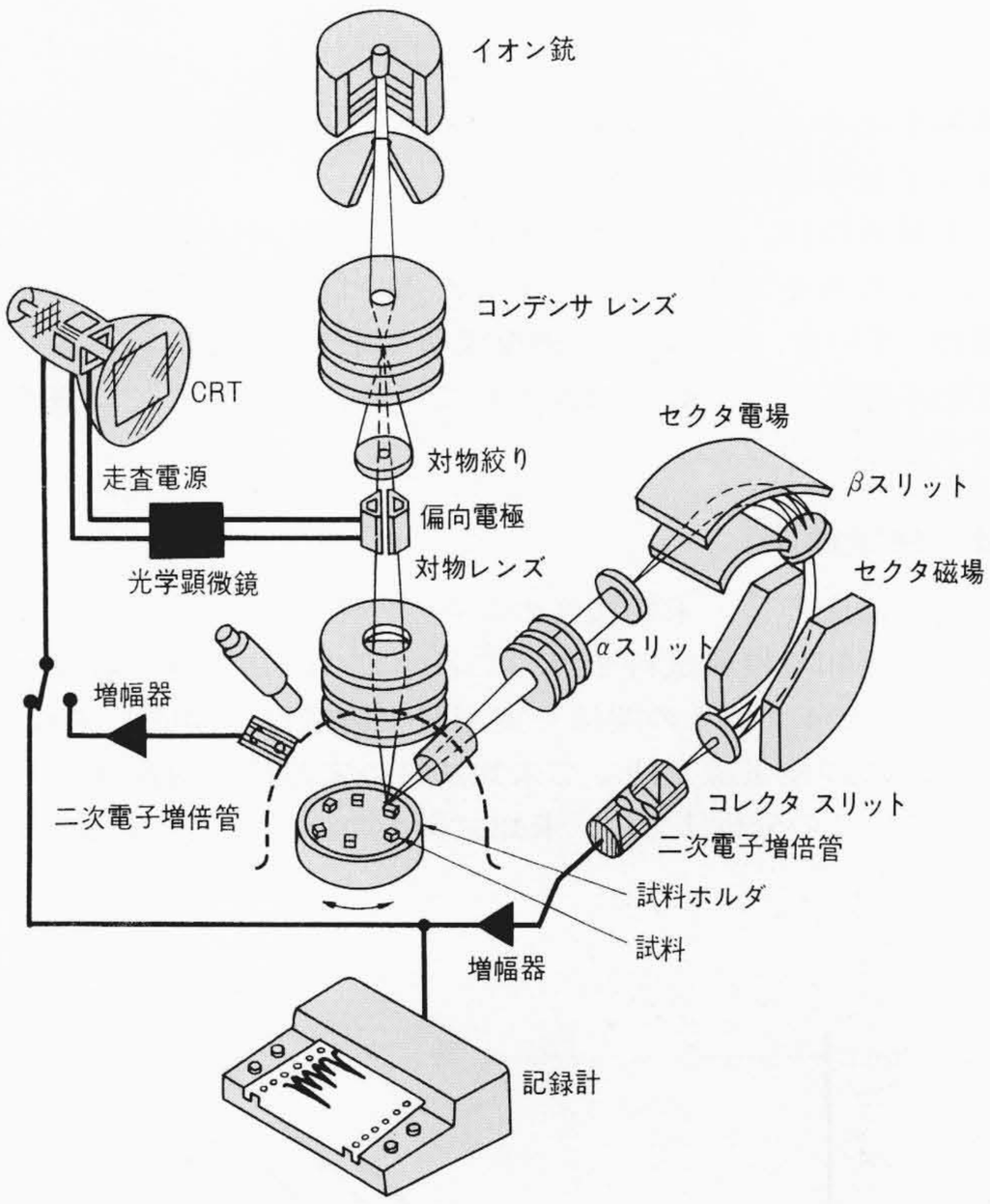

図1 IMAの原理図 日立IMA-2形の構成図であり，一次イオン照射系(中央)，質量分析計(右)及び二次イオン像，観察系(左)が示されている。

二次イオン分析系には，セクタ電場，セクタ磁場，及び二次イオン検出器からなる二重収束型質量分析計が用いられている。ここでは，試料表面で発生した二次イオンをセクタ電場に導きエネルギー選択を行ない，特定エネルギーのイオン

* 日立製作所中央研究所 ** 日立製作所中央研究所 工学博士 *** 日立製作所那珂工場 **** 日立製作所中央研究所 理学博士

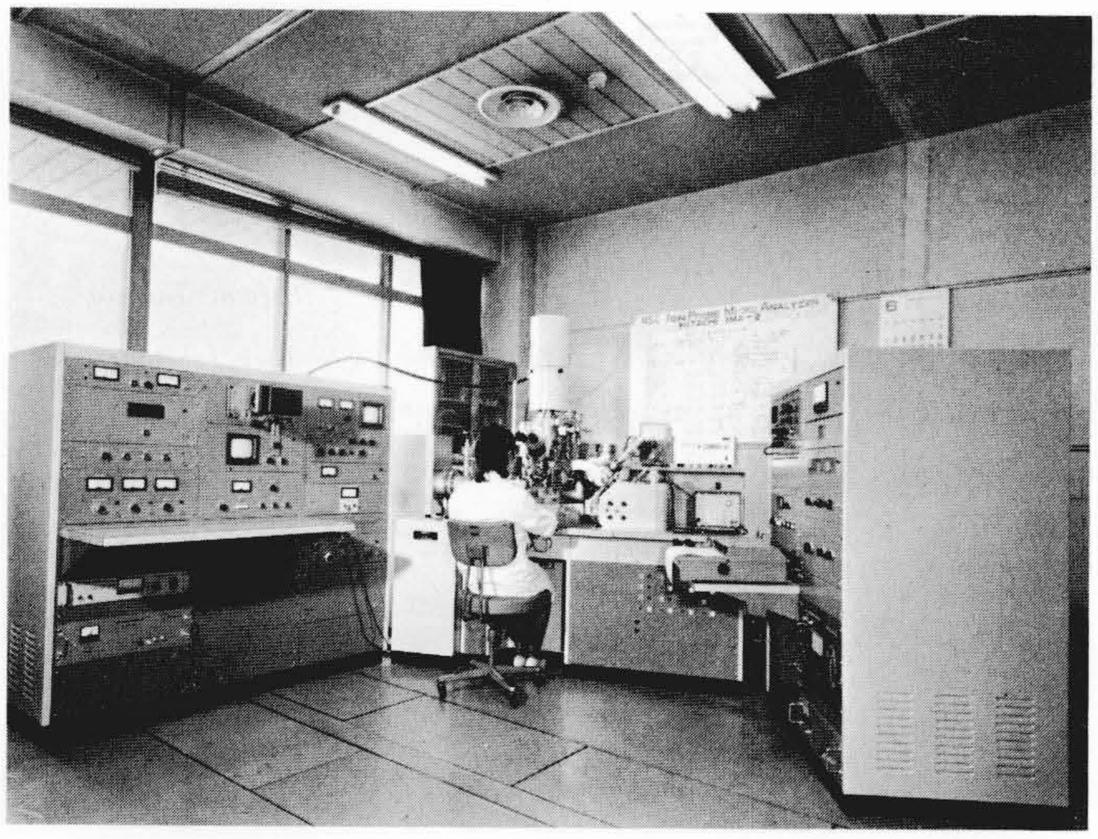

図2 日立IMAの全容 日立IMAの外観で，正面は本体，右側は各種電源類，左側はディスプレイ，マスマーカなどを示す。

のみをセクタ磁場に導き，二次イオンを質量・電荷比の差によって分け質量分析を行なっている[8]。

IMAには，一次イオン照射系や二次イオン分析系のほかに，これらをコントロールするための電源回路系や排気系も備わっている。これらの詳細な説明やIMA-2形の基本的な性能に関しては，既に報告[1]しているので，ここでは概略を記すにとどめる。

3 検量線法

検量線法とは，未知濃度の試料を分析するのに先立って，濃度が既知の標準試料を用いて各元素の既知濃度と質量スペクトルのピーク値との関係を実測して検量線を作成しておき，以後，この検量線を使って未知試料の定量値を算出する方法である。この分析法では，未知試料中の分析対象とするすべての元素に対して，その元素を含む濃度既知の標準試料が必要である。また，検量線が，分析試料中の活性元素(例えば，酸素)の含有量や，試料室ふんい気に影響を受けやすいため，分析試料が制限されたり，実験条件を厳しくコントロールする必要があったりする。更に，分析精度を良くするためには，共存元素の影響(マトリックス効果)を少なくするために，組成及び濃度が未知試料のものとよく似た試料を標準試料として採用することも大切である。

図3に低合金鋼標準試料について検量線を作成した一例を示す。試料はイギリスのBureau of Analyzed Samples社製のSS1/1～8/1シリーズを使った。分析条件は一次イオンとして，7keV，O_2^+イオンを利用し，一次イオン ビーム径及びビーム電流はそれぞれ500μm及び10^{-6}Aに設定した。また分析中の試料近傍の真空度は～10^{-7} Torrに保った。**図3**の横軸は標準試料に表示されている真値であり，縦軸は母体元素の鉄のイオン電流I_{Fe}に対する他元素のイオン電流I_Mの比I_M/I_{Fe}を示す。

実験結果より，低合金鋼中に含まれているV，Cr，Mo，Ni，Si及びCuに対して原子濃度が0.1%から数パーセントの範囲では上記各元素の原子濃度とイオン強度の関係は良い比例性(検量線が45度の傾斜になっている)を示すことが分かる。このことから，低合金鋼の場合にはIMAによる検量線法が有効に利用できることが明らかになった。

次に半導体材料のSi中Bの分析を行なった一例を**図4**に示す。分析条件は一次イオンとして10keV，O_2^+イオンを利用し，一次イオンビーム径及びビーム電流はそれぞれ500μm及び5μAである。横軸は比抵抗値より求めたB原子の単位体積当たりの数を表わし，縦軸はSiイオン電流(I_{Si})に対するB^+イオン(I_B)の比I_B/I_{Si}を表わしている。

測定結果より，B濃度は$10^{16}/cm^3$から$10^{19}/cm^3$の測定範囲ではほぼ直線関係が得られることが分かる。これにより，Si中Bに対しても低合金鋼の場合と同様に検量線法の有効性が実証された。

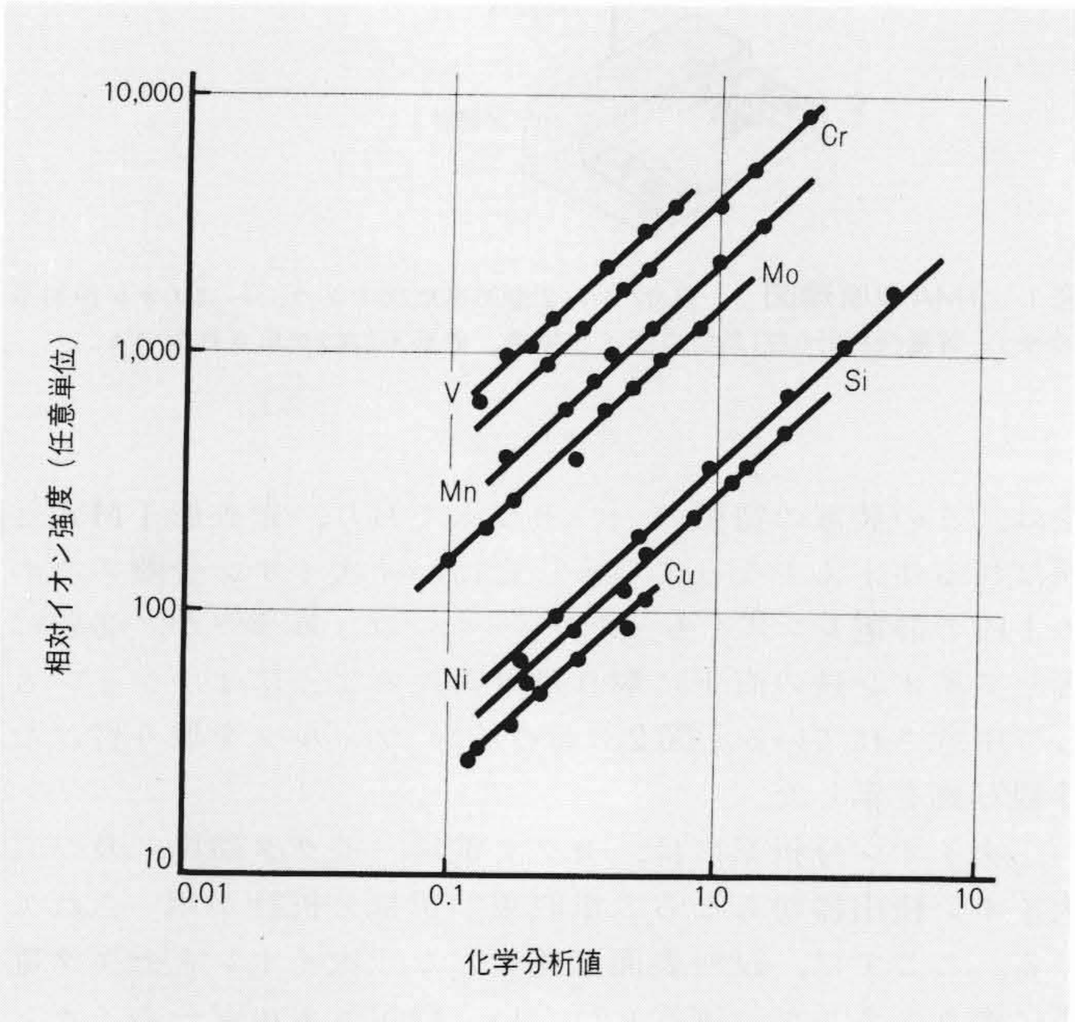

図3 低合金鋼標準試料における検量線の一例 標準試料中に表示されている化学分析値とイオン強度の関係，各元素のイオン強度はFe^+イオン強度で規格化してある。

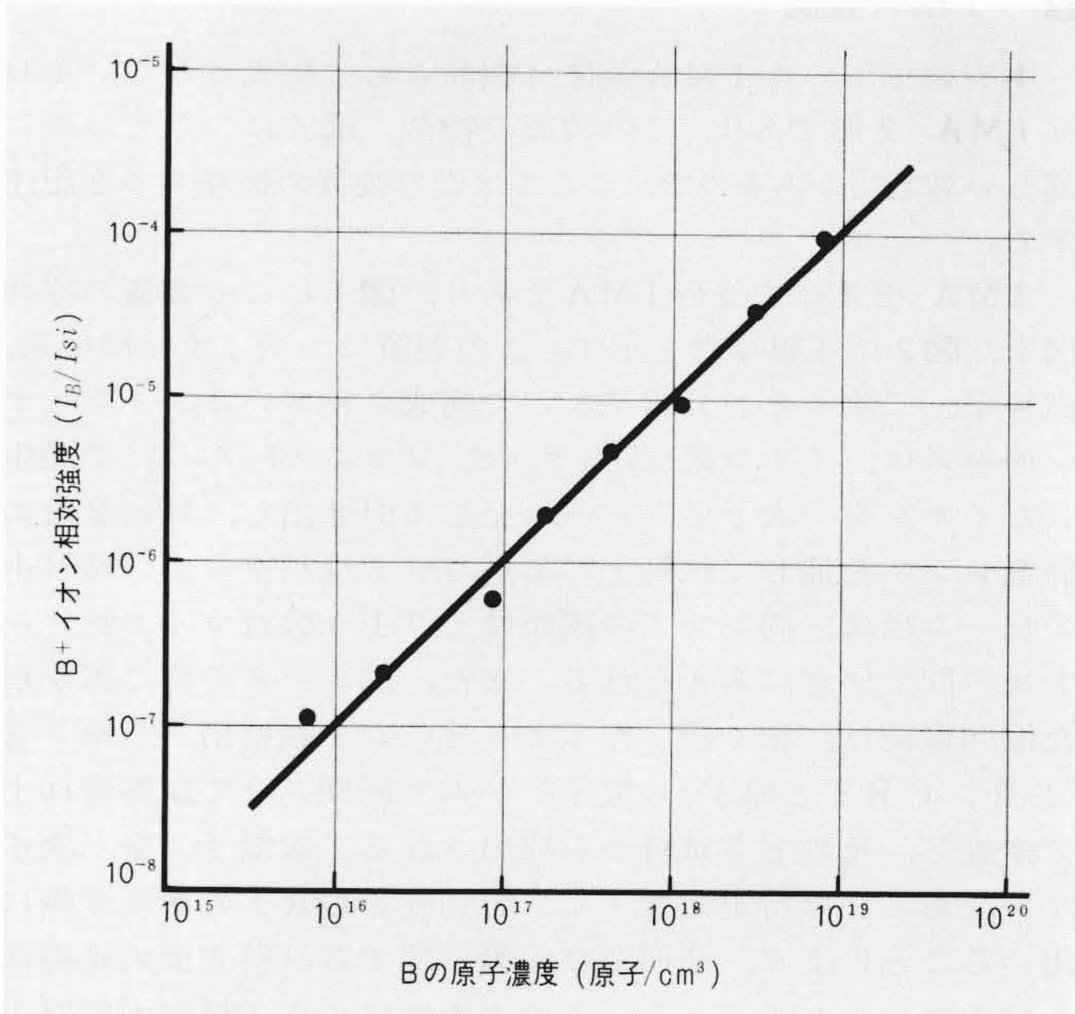

図4 Si中Bの検量線作成例 比抵抗値より求めたSi中Bの濃度とB^+イオン強度の関係を示す。

4 熱力学的分析法

本分析法は，試料表面のイオン ビーム照射部に局所的な熱平衡プラズマが生成され，スパッタ粒子のイオン化率は，このプラズマ状態に支配されているという仮定に基づいている。このモデルは，Andersenら[9]によって最初に提案されたものであり，良好な分析結果が報告されている。また，同じモデルに基づいて，定量補正計算の基礎的データについても，Shimizuら[10]によって検討され始めている。ここでは，モデルの基本的な考えと具体的な計算手続きについて説明する。

イオン ビーム照射部の局所的プラズマが熱平衡状態である場合，スパッタ粒子の一部はイオン化しており，次のような平衡式が成立する。

$$M^0 \rightleftarrows M^+ + e \cdots\cdots (1)$$

但し，ここでは原子Mの2価以上のイオン化過程は無視している。この中性原子M^0，1価イオンM^+，及び電子eの密度(個/cm^3)をそれぞれN^0，N^+，及びNeとすると，これらの間にはSaha-Eggertの式が成立する[11][12]。

$$\log(N_j^+/N_j^0) = \log(Z_j^+/Z_j^0) + 1.5\log T - (5{,}040/T)(E_j - \Delta E) - \log Ne + 15{,}684 \cdots\cdots (2)$$

但し，

Z_j^+, Z_j^0：1価イオンと中性原子の分配関数
T　：プラズマ温度(°K)
E_j　：イオン化エネルギー(eV)
ΔE　：荷電粒子のクーロン力による，イオン化エネルギーの補正項(eV)

ここで添字jは元素の種類を表わす。ΔEについては，Debye-Huckel[12]モデルを用いて計算した。この値は近似的に次式で与えられる。

$$\Delta E \simeq 2.95\times10^{-8}\cdot\gamma\cdot(Ne/T)^{\frac{1}{2}} \cdots\cdots (3)$$

但し，$\gamma = 1.20 \pm 0.24$

元素jのプラズマ中のイオン化率K_j^+は次式で定義される。

$$K_j^+ = N_j^+/N_j \cdots\cdots (4)$$

但し，

$$N_j = N_j^0 + N_j^+ \cdots\cdots (5)$$

K_j^+の値は(2)式から容易に求められ，TとNeの関数となっている。試料元素jの原子濃度C_jとN_jとは比例関係にあり，

$$C_j = \alpha N_j \cdots\cdots (6)$$

で与えられる。但し，αは比例定数である。また，N_jと質量スペクトルの二次イオン強度I_j^+との間には，次の関係式が成立する。ただし，I_j^+には既に同位体補正を施してある。

$$N_j = \beta\eta_j I_j^+/K_j^+ \cdots\cdots (7)$$

ここで，$\beta\eta_j$は装置関数であり，二次イオンの引出し効率，二次イオンの質量分析計の透過率，及び二次イオン検出器の感度補正を含んでいる。βは元素の種類jに依存しない項であり，二次イオンの利用効率に対応する。

(6)式と(7)式より，元素濃度C_jは，

$$C_j = \alpha\beta F_j \cdots\cdots (8)$$

但し，

$$F_j = \eta_j I_j^+/K_j^+ \cdots\cdots (9)$$

と書き表わされ，イオン化率K_j^+に含まれている二つのパラメータ(T，Ne)を介して，二次イオン強度I_j^+と比例関係にあることが分かる。従って，分析試料中に濃度既知の内部標準元素が二つ以上あれば，(8)式の方程式が少なくとも二つできるので，これらの式を連立させることにより，二つの未知パラメータ(T，Ne)の値は原理的に推定できることになる。

(8)式を連立させて(T，Ne)を求めるための一方法として，次のような「最小値探索の手法」を採用した。すなわち，内部標準元素の濃度の相対誤差の二乗和Rが最少になるように(T，Ne)空間で探索するのである。ここで，Rは次式で与えられる。

$$R = \sum_j (\Delta C_j/C_j)^2 \cdots\cdots (10)$$

但し，

$$\Delta C_j = C_j - \langle\alpha\beta\rangle F_j \cdots\cdots (11)$$

$$\langle\alpha\beta\rangle = (\sum_j C_j/\sum_j F_j) \cdots\cdots (12)$$

$\langle\alpha\beta\rangle$は$\alpha\beta$の推定値で，必ずしも実験的に求めておく必要がないことが分かる。こうして求められた(T,Ne)の推定値を用いて，他の元素iの未知濃度は，(8)式を修正した式

$$C_i = \langle\alpha\beta\rangle F_i \cdots\cdots (13)$$

から求めることができる。

以上が，定量補正計算の具体的な計算手続きである。前にも述べたように，この分析法の必要条件は，分析試料中に濃度既知の内部標準元素が少なくとも二つ存在していることである。この場合，濃度は絶対濃度でも相対濃度でもよい。但し，相対濃度の場合，(13)式から得られる値も相対濃度であり，もしこれらの値から絶対濃度を求めるには，質量スペクトル中で得られる全元素に対して規格化してやればよい。

図5に，上述の定量補正計算のフローチャートを示す。この分析原理に基づいて開発された定量分析プログラムは，現在，日立IMA-2形イオン マイクロアナライザのオプションとして用意されている。プログラムは，FORTRAN(水準7000)言語で記述された大形電子計算機用プログラムと，日立小形

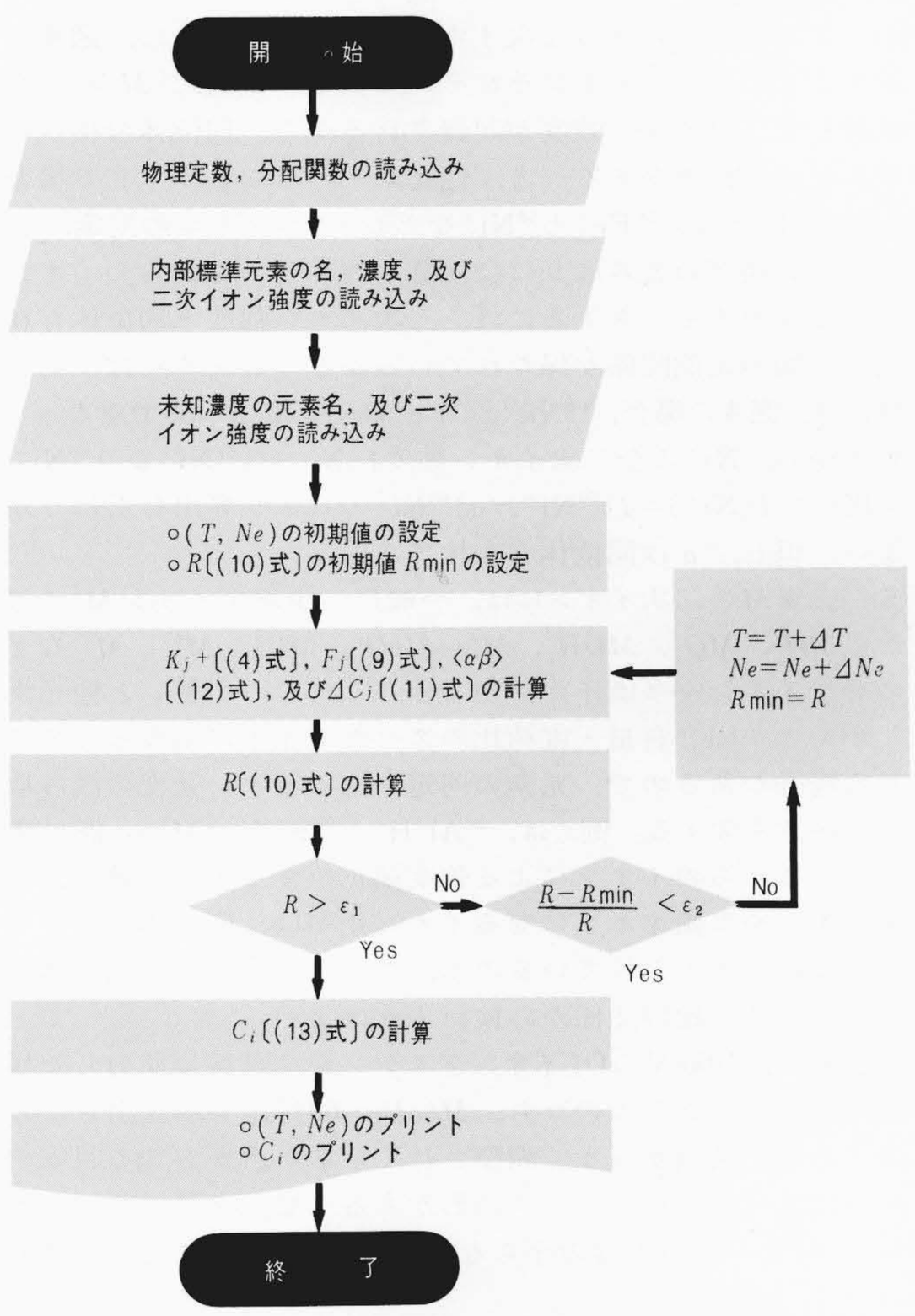

図5　IMA定量分析プログラムのフローチャート
に基づいたプログラムである。

電子計算機HITAC 10(コアメモリ容量8K語)のための機械語で記述されたプログラムの2種類からなっている。両者とも，具体的な計算手続きは全く同じである。ただ，小形電子計算機用プログラムのほうがメモリ容量の点から，同時分析元素数に若干制約が加わっているにすぎない。この定量分析プログラムでは，分配関数としてDe Galanらのもの[13]を採用しており，従って，分析可能な元素は69種類に限られている(**表3**参照)。

5 熱力学的分析法による応用例

いかなる定量補正法を採用するにしても，IMAで測定する二次イオンの質量スペクトル強度自体は，定量的に実験誤差の少ないものでなくてはならない。そのために，次のような点を考慮する必要がある。

(1) 二次イオン強度は，一般に実験条件に影響を受けやすいので，実験条件(特に試料室の真空度など)が時間的に安定してから測定を行なう。

(2) 試料表面には，普通，深さ1～数百オングストローム程度の酸化などによる変質層があり，この領域では二次イオン強度が異常増加などを示し定常状態にならないので，もしこの領域での深さ分析を必要としない場合は，この変質層をスパッタして取り除いた後にスペクトルを測定する。

(3) IMAで質量スペクトルを測定する際，質量分析計のセクタ電場の電位を，分析試料の母体元素イオン(例えば，鉄合金試料の場合，FeO^+，$FeOH^+$，O^+イオンなどではなくFe^+イオン)が最大になるように調整する。これは質量スペクトルの中に吸着イオンやガス イオンの混入を少なくするためである。

(4) IMAで得られる二次イオン質量スペクトルは，**図4**に示すようにチャート上にそれぞれの質量・電荷比(M/e)の値に対して二次イオン強度が記録されるから，同位体分析ができるという長所がある一方，他元素との重なりが生じる場合もあり(例えば，$^{58}Fe^+$と$^{58}Ni^+$など)，スペクトルの同定，二次イオン強度の読み取りには注意を要する。これらのイオンの重なりをチェックするには，二次イオン強度と同位体存在比との間の比例関係が保たれているかどうかをみればよい。例えば，**図4**の場合，$^{58}Ni^+$と$^{58}Fe^+$は同じ$M/e=58$で重なっているから，Ni^+の全二次イオン強度$I(Ni^+)$は$^{58}Ni^+$より$^{60}Ni^+$を用いて$I(Ni^+)=I(^{60}Ni^+)/a(^{60}Ni)$の式より算出したほうがよい。但し，$a$は同位体存在比である。

(5) 元素Mの二次イオンには，一般に，単原子イオンM^+のほかにMH^+，MO^+，MOH^+，M_2^+，M_2O^+，MO_2^+，M^{2+}，M^{3+}などの分子イオンや多価イオンができ，これらのイオンと他元素イオンとが同じ質量・電荷比のスペクトル上に重なってでてくる場合があるので，元素の同定や二次イオン強度の読み取りに注意を要する。例えば，$^{27}Al^1H^+$と^{28}Siとは$M/e=28$に重なる。これらのイオンによる強度補正をするには，普通，分子イオンや多価イオンになるイオン化率は，同位体によって差がないと考えられているので，スペクトル強度と同位体存在比との間の比例関係から検討すればよい。

図6は，10keVのO_2^+イオンをステンレス試料に照射した場合の質量スペクトルのうち，M/e45～60付近を取り出したものである。装置がうまく調整されているか否かを知る目安の一つにスペクトルのピークの形がある。ピークは，フラットトップ(ピークの上端の平らな部分)がでていることが好ましい[14]。

次に，熱力学的分析法による応用例について述べる。ここでは，分析試料としてその化学分析濃度が既知である標準試料

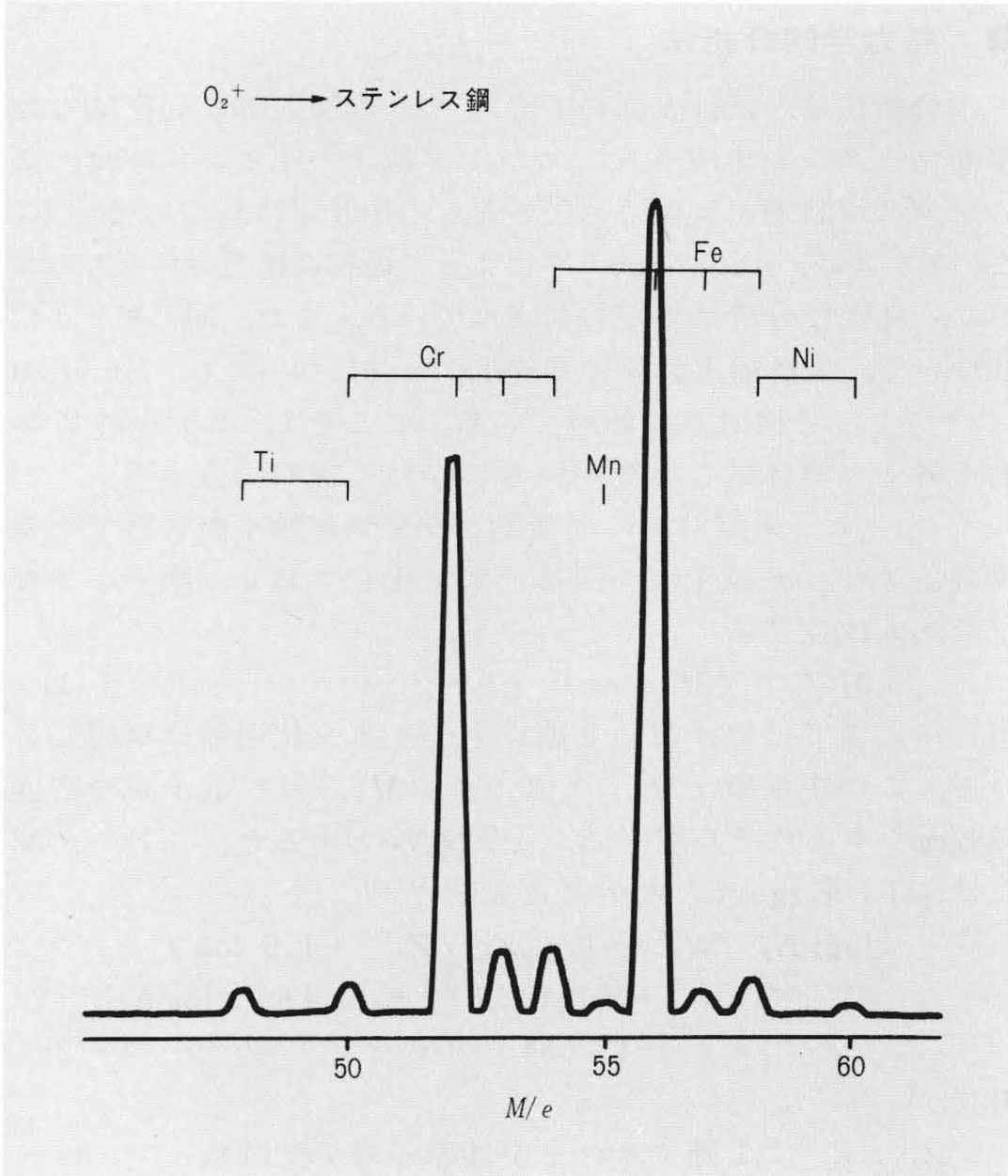

図6 IMAによる二次イオン質量スペクトルの一部分 10keVのO_2^+イオン ビームをステンレス鋼(Cr 18-Ni 9)に照射して得られたスペクトルである。

表1 低合金鋼のIMA分析値と化学分析値の比較 定量値の分かった標準試料に対して，熱力学的分析手法を適用して分析した結果を示す。

元素名	化学分析値(wt%)	二次イオン相対強度	IMA分析値(wt%)
Fe	93.59	273.	(92.9)*
Cr	0.52	4.70	(0.52)*
V	0.65	8.25	0.66
Mn	1.54	9.14	2.61
Ni	1.23	1.49	1.28
Cu	0.54	0.376	0.41
Mo	1.51	3.66	1.31
Si	0.42	0.759	0.37

注：＊内部標準元素としてFeとCrを採用した。

表2 ステンレス鋼のIMA分析値と化学分析値の比較 定量値の分かった標準試料に対して，熱力学的分析手法を適用して分析した結果を示す。

元素名	化学分析値(wt%)	二次イオン相対強度	IMA分析値(wt%)
Fe	62.03	244.	(61.3)*
Cr	23.72	270.	(23.4)*
Ni	13.26	22.9	14.2
Mn	0.23	2.20	0.49
Cu	0.19	0.289	0.23
Si	0.37	0.879	0.30
Mo	0.059	0.126	0.035
Nb	0.03	0.160	0.03

注：＊内部標準元素としてFeとCrを採用した。

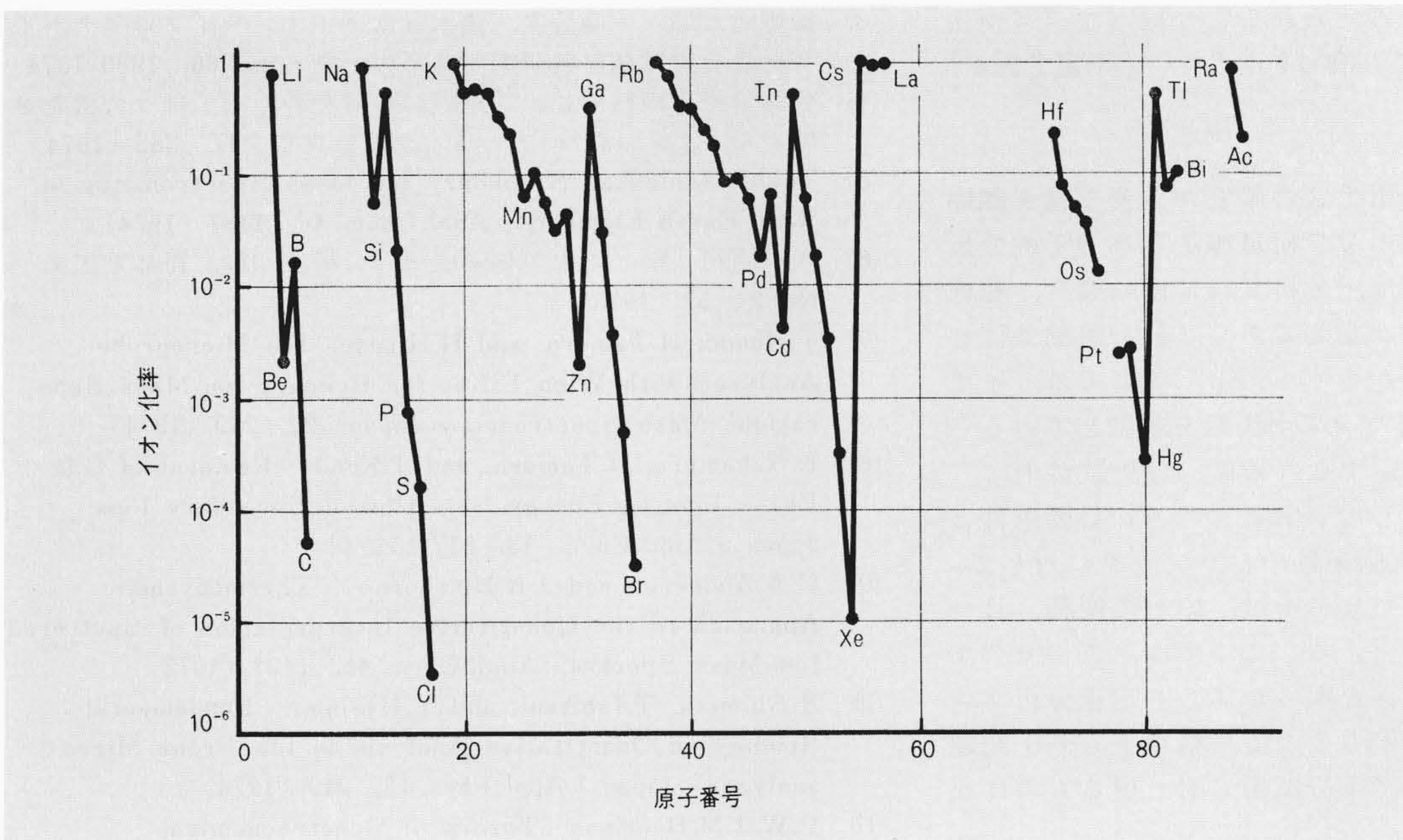

図7　イオン化率(計算値)の原子番号依存性　条件：プラズマ温度＝6,000°K電子密度＝10^{16}個/cm²

を採用して，この化学分析値と熱力学的分析法で得られたIMA分析値とを比較検討することにした。**表1，2**に，低合金鋼BAS（Bureau of Analyzed Samples Ltd., England）S.S.1/1の標準試料，及びステンレス鋼NBS（National Bereau of Standards）447の標準試料の分析例を示す。いずれもIMAの実験条件は，入射イオンとして10keVのO_2^+イオンを採用し，試料室の真空度は10^{-6}Torr程度である。ビーム電流は約1μAでビーム径は約0.5mmである。いずれの表にもコラム順に，元素名，化学分析値(wt%)，同位体補正を行なった二次イオン相対強度，及びIMA分析値(wt%)を示した。二次イオン強度の実験誤差は数パーセント以下である。内部標準元素としては，いずれの表においてもFeとCrを選んである。IMA分析値は，全体で100%になるように規格化を行なった。**表1，2**の場合の(T，Ne)の推定値は，それぞれ(6,500°K，5.2×10^{16}個/cm³)及び(6,750°K，8.5×10^{16}個/cm³)である。全体的に，化学分析値とIMA分析値は±30%程度でかなりよく一致しているといえる。しかし，元素によっては，例えばMnではIMA分析値は化学分析値の約2倍となっており，系統的に大きくずれる元素もあることが分かる。これについては，補正計算に用いた物理定数の不正確さなどが考えられ，現在検討中である。

次に，定量性の議論において，大まかな目安を得るために(T＝6,000°K，Ne＝10^{16}個/cm³)のときの元素のイオン化率Kの(4)式による計算値をイオン化ポテンシャルEとともに**表3**に，また，この値を原子番号Zに対してプロットしたものを**図7**に示す。同図から明らかなように，イオン化率Kは原子番号に対して周期性があり，イオン化ポテンシャルの小さい元素ほどKは大きくなっている。この種の計算から，Kの値はプラズマ温度Tが増加するに従って，1に近づき，元素間の相対値幅も小さくなることが分かっている。一方，Neの変化，Kの元素間の相対値は鈍感で，1けた程度の変化に対してもそれほど影響のないことも分かっている。**表1，2**の例でも示したように，一般にO_2^+入射イオンによる金属試料分析の場合(T，Ne)の推定値は(T＝6,000～7,500度，Ne＝10^{15}～10^{18})の範囲に収まりそうである。もちろん，このプラズマ状態は，入射イオンや試料の種類，試料室の真空度などの実験

表3　種々の元素のイオン化率の計算値　プラズマ温度を6,000°K及び電子密度を10^{16}電子/cm²と仮定した場合の各元素のイオン化率の計算結果を示す。

元素	Z	E(eV)	イオン化率	元素	Z	E(eV)	イオン化率
Ar	18	15.76	1.4E-7 *	N	7	14.55	1.6E-7
Ac	89	6.9	1.7E-1	Na	11	5.14	8.7E-1
Ag	47	7.58	5.9E-2	Nb	41	6.77	2.4E-1
Al	13	5.97	5.3E-1	Ne	10	21.56	2.1E-13
As	33	9.81	3.5E-3	Ni	28	7.63	2.9E-2
Au	79	9.23	2.5E-3	O	8	13.62	3.6E-7
B	5	8.28	1.5E-2	Os	76	8.7	1.2E-2
Ba	56	5.21	8.9E-1	P	15	10.9	7.2E-4
Be	4	9.32	2.1E-3	Pb	82	7.42	6.7E-2
Bi	83	7.29	9.3E-2	Pd	46	8.1	1.7E-2
Br	35	11.76	3.1E-5	Pt	78	8.96	2.3E-3
C	6	11.27	5.0E-5	Ra	88	5.27	8.2E-1
Ca	20	6.11	5.2E-1	Rb	37	4.17	9.7E-1
Cd	48	8.99	4.0E-3	Re	75	7.87	3.2E-2
Cl	17	12.90	3.3E-6	Rh	45	7.7	5.5E-2
Co	27	7.84	5.0E-2	Ru	44	7.5	8.8E-2
Cr	24	6.74	2.2E-1	S	16	10.36	1.6E-4
Cs	55	3.89	9.8E-1	Sb	51	8.64	1.7E-2
Cu	29	7.72	4.2E-2	Sc	21	6.7	5.6E-1
F	9	17.43	5.5E-10	Se	34	9.73	4.7E-4
Fe	26	7.83	9.5E-2	Si	14	8.15	2.0E-2
Ga	31	5.97	3.7E-1	Sn	50	7.30	5.5E-2
Ge	32	7.88	2.8E-2	Sr	38	5.69	7.0E-1
He	2	24.56	3.9E-16	Ta	73	7.88	7.0E-2
Hf	72	7.	2.2E-1	Tc	43	7.28	8.0E-2
Hg	80	10.44	2.5E-4	Te	52	8.96	3.1E-3
I	53	10.44	3.1E-4	Ti	22	6.84	5.0E-1
In	49	5.79	4.8E-1	Tl	81	6.12	4.8E-1
K	19	4.34	9.7E-1	V	23	6.71	3.0E-1
Kr	36	14.00	3.4E-7	W	74	7.94	4.5E-2
La	57	5.61	9.2E-1	Xe	54	12.13	1.0E-5
Li	3	5.40	8.1E-1	Y	39	6.5	3.8E-1
Mg	12	7.64	5.1E-2	Zn	30	9.39	1.9E-3
Mn	25	7.43	5.9E-2	Zr	40	6.95	3.6E-1
Mo	42	7.06	1.7E-1				

注：Z＝原子番号　E＝イオン化エネルギー[15]*　$aE-b \equiv a\times10^{-b}$

条件に強く支配されていると考えられる。今後，プラズマ状態と実験条件との関係についても検討を進めていく予定である。

6 結　言

IMAでは，現在，定量分析手法の確立が重要な検討課題となっており，これまで，主として検量線法と熱力学的分析法が検討されてきた。前者では，分析試料に近い濃度，組成をもった濃度既知の標準試料が必要であり，且つ実験条件を厳しくコントロールする必要がある。一方，後者では，イオン ビーム照射部に生成されるプラズマ状態を規制している二つのパラメータ(T, Ne)を推定するために，分析試料中に二つ以上の内部標準元素が存在していることのみが必要条件となっている。しかし，多くの実験条件のパラメータに対して，なんの制限も課さないこのアプローチは，極めて便利，且つ使いやすい一般的な分析法と言える。ここでは，このモデルに基づいた定量補正計算手続きを明らかにし，定量分析プログラムを開発した。まだ分析例も少なく，精度上も若干問題はあるが，今後の改良によって十分実用に耐え得るものになると考えられる。

最後に，定量分析プログラムの開発に当たり，種々の御助言をいただいた大阪大学工学部の志水隆一助教授に対し，感謝の意を表わす次第である。

参考文献

(1) 青木，平野ほか「イオンマイクロアナライザと固体分析の応用」日立評論 **53**, 1210(昭46-12)
(2) 鹿又，田村ほか「イオンマイクロアナライザの開発とその応用」日立評論 **57**, 267(昭50-3)
(3) 松本龍太郎，佐藤公隆，鈴木堅市「イオンマイクロアナライザーとその鉄鋼材料研究への応用」鉄と鋼 **60**, 1980(1974)
(4) 佐藤公隆，田村一二三「鉄鋼材料研究のための種々の機能を備えたイオンマイクロアナライザー」真空 **17**, 385 (1974)
(5) Toshio Ishizuka "Secondary Ion Mass Spectrometry of Rare Earth Elements" Anal.Chem. **46**, 1487 (1974)
(6) 大石昭司「粉じん中の化学成分の分析法(II)」粉体と工業 No. 2, 52 (1973)
(7) T.Kondo, H.Tamura, and H.Hirose "Ion Microprobe Analyzer with Wien Filter for Primary Ion Mass Separation" Mass Spectroscopy(Japan) **22**, 229 (1974)
(8) K.Nakamura, H.Tamura, and T.Kondo "Removal of Gas Phase Ions by Energy Selection of Secondary Ions" Japan J.Appl.Phys. **13**, 917 (1974)
(9) C.A.Andersen and J.R.Hinthorne : "Thermodynamic Approach to the Quantitative Interpretation of Sputtered Ion Mass Spectra" Anal. Chem. **45**, 1421 (1973)
(10) R.Shimizu, T.Ishitani, and Y.Ueshima "Fundamental Studies on Quantitative Analysis in Ion Probe Microanalyzer" Japan.J.Appl.Phys. **13**, 249 (1974)
(11) P.W.J.M.Boumans "Theory of Spectrochemical Excitation" (1966, Plenum, New York)
(12) H.W.Drawin and P.Felenbok" Data for Plasmas in Local Thermaldynamic Equilibrium" (1965, Gauthier-Villars, Paris)
(13) L.De Galan, R.Smith, and J.D.Winefordner "The Electronic Partition Functions of Atoms and Ions between 1500°K and 7000°K" Spectrochemica Acta **23B**, 521(1968)
(14) 「物理分析法」p.312 (1964, 日本物理学会編, 朝倉書店)
(15) 飯田ほか4名 物理定数表, 54(1969, 朝倉書店)

論文抄録

最近の電子顕微鏡とその応用

日立製作所　菰田　孜・永谷　隆，他1名

電子通信学会誌　58—6，605 (昭50-6)

電子顕微鏡は，透過電子顕微鏡と走査電子顕微鏡の2種類に分けられる。前者は拡大された画像をけい光スクリーン又は写真フィルムの上に投射するものであり，後者は二次元画像情報を時系列的に伝送，処理した後に陰極線管上に再び二次元画像として表示するものである。透過電子顕微鏡は，光学顕微鏡の分解能限界を破るものとして，1930年代にその原形が発表され，その後，性能向上は日進月歩の進歩を遂げた。40年を経た今日では，個々の原子を観察することが，学会の最大のトピックスとなっている。一方，走査電子顕微鏡は，1930年代に原形が発表されたが，当時は画像処理用電子回路や高感度電子線検出器に適当なものがなく，その後の電子工学の発展をまって1960年代に初めて実用化された。

電子顕微鏡の分解能は磁界レンズの球面収差と電子波の回折現象とによって制限されており，例えば100kVの装置では3Åである。走査電子顕微鏡の場合には，画像信号のS/N比の制約から電子ビームをある程度以下に細くすることができず，分解能は上記の値よりも大きい(70Å)。しかし最近，輝度の高い電界放射形の電子銃が開発されて，走査形でも3Åの分解能が得られるようになった。

透過電子顕微鏡では上記の高分解能を利用して，物質の構造を原子や分子の段階で観察する試みがなされ，X線回折の構造解析から推定された分子構造とかなりよく似た構造が観察されている。1μm以上の厚い試料の観察には1MV以上の超高圧電子顕微鏡があり，金属試料などがバルク状態で観察されている。更に試料変化の様子を動的に調べる目的で加熱，冷却，傾斜，引張り変形，ガス反応などの試料台が開発され，この像を連続的に観察，記録するためにテレビカメラで撮像し，表示する手段もとられている。

一方，走査電子顕微鏡では，焦点深度が深いことを利用して，主として凹凸のある試料表面が観察されているが，2方向からの観察によって凹凸の三次元計測も試みられている。また，障壁形電子起電力効果や表面電位分布を用いて像にコントラストを付け，半導体中の欠陥や固体素子の故障などの診断に使われている。走査電子顕微鏡は細い電子ビームで試料上の1点を照射するので，波長分散やエネルギー分散形のX線検出器やオージェ電子分折器との併用によって，像の観察と同時に100Å～1μm領域の微小部位の元素分析ができる。

最近の固体素子をはじめ諸部品は，微小化の一途をたどりつつあり，μm以下の加工技術が要求され始めているが，今後，電子顕微鏡は，これらの分野において有力な研究，検査の手段となるであろう。