



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	同位体比分離法によるTi-希薄Mo合金中のMoのSIMS定量分析
Author(s)	須藤, 雄一郎; 竹下, 博之; 鈴木, 亮輔 他
Citation	日本金属学会誌, 60(4), 406-411 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.60.4_406
Issue Date	1996-04-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74868
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 60(4) 406.pdf



同位体比分離法による Ti-希薄 Mo 合金中の Mo の SIMS 定量分析

須藤雄一郎*† 竹下博之*†† 鈴木亮輔*
富井洋一** 小野勝敏*

*京都大学工学部エネルギー応用工学教室

**京都大学工学部材料工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 4 (1996), pp. 406-411

Quantitative SIMS Analysis of Mo in Ti-Dilute Mo Alloys Using Isotopic Abundance

Yuichiro Sudo*, Hiroyuki T. Takeshita*, Ryosuke O. Suzuki*,
Yoichi Tomii** and Katsutoshi Ono*

*Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto

**Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto

For the application of SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) to quantitative analysis for the dilute element in metallic alloys, it is indispensable to eliminate the disturbance which is counted with the secondary ions of the dilute element. Ti_2^+ ions from the Ti matrix overlap the Mo^+ ions from the Ti-dilute Mo alloys. However, a conventional SIMS could not be applied to separate Ti_2^+ ions either by its high resolution mass analysis or by the separation based on the energy profiles. Since the secondary ion intensities of Mo^+ and Ti_2^+ are proportional to their isotopic abundances, the secondary ion intensity of Mo^+ can be calculated and separated from the measured intensity. Using the ion intensity of $^{92}Mo^+$ or $^{100}Mo^+$ after the disturbance elimination and the normalization, a good linear relationship for the quantitative Mo analysis was obtained in the range of 766 mass ppm to 2.31 mass% Mo. The lower quantitative limit is evaluated to be 80 mass ppm due to the improved preciseness.

(Received June 16, 1995)

Keywords: secondary ion mass spectrometry, molybdenum, titanium binary alloy, quantitative analysis, isotopic abundance

I. 緒 言

チタンはそれ自体良好な化学耐食性を有するが、純Tiあるいは α 型Ti合金にMoを1000 mass ppm~1 mass%程度添加すると、高温強度や高温耐食性も改善されるので、ジェットエンジン用合金や化学プラント用Ti-希薄Mo合金が近年開発・実用化されている⁽¹⁾。一般に用いられるEPMA分析等では、この希薄Mo濃度域におけるppmオーダーの局所定量分析は容易ではない。本研究では合金偏析など少量Moの局所分析の必要性から、二次イオン質量分析法(Secondary ion mass spectrometry, SIMS)による定量化の方策を検討した。

SIMSは、数~20 keVのイオン(一次イオン)を固体表面に照射し、スパッタリングによって発生するイオン(二次イオン)を質量分析計で検出する技法で、検出感度が良いため、

金属表面の局所領域の微量濃度分析にも適用されつつある⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。しかしながらSIMSでは質量・電荷比(m/e)により二次イオンを分離するため、同じ質量数・電荷比(M/e)の値を持つイオンは分離が困難になる。Fig. 1に示すようにMoの同位体は質量数 $M=92\sim100$ に7種類存在する⁽⁶⁾。一方、Tiの同位体は $M=46\sim50$ の5種類であるが⁽⁶⁾、 Ti^+ 以外に、Ti原子2個からなる Ti_2^+ クラスターイオンも発生する。これらは7種の Mo^+ イオンすべてに重畳して計測されるため、 Mo^+ イオンのみの測定の妨害となり、分析精度および定量限界に悪影響を及ぼすから、除去あるいは軽減する必要がある。

Rastaszは、重畳する Ti^+ と TiH^+ のイオン強度を同一イオン強度として測定した後、同位体存在比を利用して計算により各々の強度に分離し、水素の定量を行う方法を報告している⁽⁷⁾。この手法は、水素のSIMS定量法として開発されたが、著者らは最近Cu中のAgの微量定量分析への応用も可能であることを確認した⁽⁵⁾。したがって本法は一般に金属中の微量元素分析にも適用の可能性がある。

† 京都大学大学院生、現在：三菱マテリアル(株)中央研究所

†† 京都大学大学院生、現在：工業技術院大阪工業技術研究所

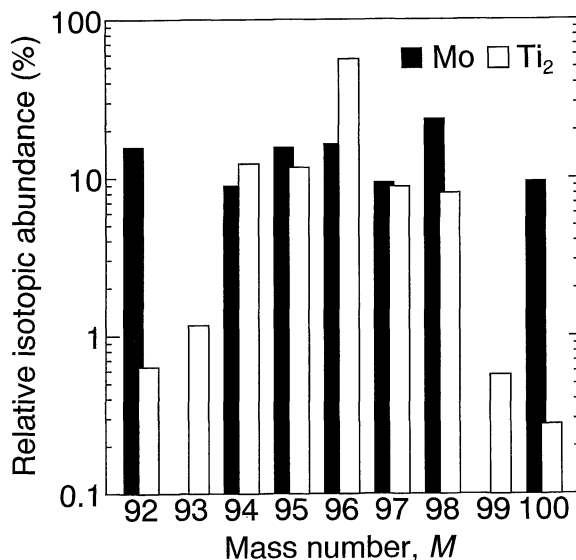


Fig. 1 Relative isotopic abundance of Mo and Ti₂⁽⁶⁾. Total abundance was normalized as 100%. The abundance for Ti₂ is calculated by combining with that for Ti.

本研究では、検出感度を低下させずに妨害イオンを分離できるこの同位体存在比を利用した分離法に着目した。従来 SIMS 分析において装置操作による妨害イオンの除去方法であった、高質量分解能分析⁽³⁾およびエネルギー分離⁽⁴⁾⁽⁸⁾の二法では分離・除去の困難な Ti-Mo 合金へ本法の適用を試みた。特に Ti 中の少量 Mo の局所定量分析に当たり、同位体比分離法による定量精度および定量下限を明らかにする。

II. 実験方法

スポンジ Ti (純度 99.99%) と Mo (純度 99.9%) を用い、電子ビームによる真空溶解で約 10 g の純 Ti ボタンおよび 4 種類の Ti-Mo 合金を作製した。ICP-AES 分析により合金中の Mo の濃度を湿式定量したところ、それぞれ 2.31 (±0.01), 0.631 (±0.008), 0.235 (±0.0005), 0.0766 (±0.0002) mass% であった。X 線回折測定を行ったところ全試料は α-Ti 単相であった。マイクロカッターを用いて 7 mm 角、厚さ 3 mm の SIMS 分析用試片を切り出し、耐水研磨紙およびアルミナを用いて鏡面研磨した。蒸留水、エタノール、アセトンで超音波洗浄後、強制乾燥させ直ちに SIMS 分析に供した。

Table 1 Operating conditions of SIMS.

Primary ion	O ₂ ⁺
Accelerating voltage	15 kV
Primary ion current	1 μA
Primary ion beam diameter	130 μm
Rastered area	0.556 mm ²
Analyzed area	0.0501 mm ²
Pressure in sample chamber	~1×10 ⁻⁶ Pa
Pressure in primary ion source	1×10 ⁻³ Pa

SIMS 装置として本研究では日立製作所製 IMA-3 型を使用した。その詳細は既報⁽²⁾⁽³⁾であり省略する。本分析条件を Table 1 に示す。一次イオンには金属元素の高感度分析に優れる O₂⁺ イオンを用い、イオン化率が高い正の二次イオンを測定対象とした。一次イオン照射条件の内、加速電圧や一次イオン電流密度は、再現性を損なわない範囲で、スパッタ速度が大きくなるように設定した。一次イオンビーム径、一次イオンの走査面積、分析面積は深さ方向における深さ分解能に大きく影響するが、これらは角山ら⁽⁹⁾による低合金鋼の SIMS 分析条件を参考にした。

各濃度の試料について各々 5 ケ所で一次イオンビームを走査し二次イオン強度を測定した。試料研磨に用いた Al₂O₃ が試料表面に残留している可能性があったので、²⁷Al⁺ をモニターイオンとして測定し、Al₂O₃ を含む表面汚染層をスパッタにより除去後、バルクの二次イオン強度を測定するように留意した。

III. 同位体存在比利用計算分離法

SIMS により検出される分析元素 A の二次イオン強度 $I(A)$ は次式で表される⁽²⁾。

$$I(A) = I_1 \cdot K_A \cdot \eta \cdot C_A \quad (1)$$

ただし、 I_1 : 一次イオンの個数、 η : 二次イオン利用効率、 C_A : 元素 A の濃度である。また、二次イオン収率 K_A は一次イオン 1 個当たり発生する二次イオンの個数である。一般に SIMS 定量分析では、二次イオン強度 $I(A)$ が測定や装置により変化するため、 $I(A)$ をマトリクス元素 M の二次イオン強度 $I(M)$ で規格化した二次イオン強度比 $I(A)/I(M)$ を用いる。式 (1) で $I(M)$ に対し $C_M = 1$ と近似すれば

$$\frac{I(A)}{I(M)} = \left(\frac{K_A}{K_M} \right) \cdot C_A \quad (2)$$

を得る。微量分析では K_A/K_M は定数となり、イオン強度比 $I(A)/I(M)$ は濃度 C_A の一次に比例する。

ある同一の質量数・電荷比 $M/e = k$ を持つ、分析対象イオン^kA と妨害イオン^kB が存在する場合、 $M/e = k$ で測定される二次イオン強度^kI_{obs.} は、

$${}^kI_{\text{obs.}} = I({}^kA) + I({}^kB) \quad (3)$$

ここで、 $I({}^kA)$ および $I({}^kB)$ は $M/e = k$ における分析イオン^kA と妨害イオン^kB のイオン強度である。A および B に $M/e = l (l \neq k)$ の同位体が存在するとき、 $M/e = l$ における測定二次イオン強度^lI_{obs.} も式 (3) と同様に、 $I({}^lA)$ と $I({}^lB)$ の和で表される。一方 $I({}^kA)$ と $I({}^lA)$ の間には同位体存在比 R_A を用いて

$$I({}^kA) = R_A \cdot I({}^lA) \quad (4)$$

の関係が成立する。 $I({}^kB)$ と $I({}^lB)$ についても同様であるから

$$I({}^kA) = \frac{R_A ({}^kI_{\text{obs.}} - R_B \cdot {}^lI_{\text{obs.}})}{R_A - R_B} \quad (5)$$

が求められる。 R_A, R_B は既知であるから、測定値^kI_{obs.} と^lI_{obs.} より分析二次イオン強度 $I({}^kA)$ を得る⁽⁷⁾。

Ti-Mo 合金では Fig. 1 に示したように、 $M/e=93$ で Ti_2^+ のみしか存在しないので、 $^{93}I_{obs}$ は $I(^{93}Ti_2^+)$ に等しく、同位体比分離法の計算誤差要因の軽減の点で好ましい。この時、式(5)の導出と同様の手順で次式を得る。

$$I(^kMo) = ^kI_{obs} - R_{Ti_2} \cdot I(^{93}Ti_2^+) \quad (6)$$

本研究では、式(6)の定数 R_{Ti_2} は式(4)に基づき純 Ti 試料における測定イオン強度比 $I(^kTi_2^+)/I(^{93}Ti_2^+)$ を用いた。

IV. 実験結果

1. 分析イオンの選択

Fig. 2 に、純 Ti および Ti-2.31 mass%Mo 試料の正二次イオンのマススペクトルを示す。純 Ti のスペクトルには $M/e=92\sim 100$ の範囲に比較的高い強度を持つクラスターイオン Ti_2^+ が認められる。同一範囲に存在する Mo^+ のピークに Ti_2^+ が重畳し Ti-Mo 合金試料の分析を妨害するのは明らかである。

7 種の同位体のうちから測定すべき $I(Mo^+)$ を選択するに当たり、装置の検出感度の点から測定イオン強度の絶対値が大きいことが要求される。さらに妨害成分 $I(Ti_2^+)$ に対し、分析強度 $I(Mo^+)$ が相対的に高いことも誤差低減のために必要である。Fig. 1 および Fig. 2 から、 M/e が 92 もしくは 100 が定量分析には好適である。なお、本研究ではさらに妨害イオンと定量下限の関係を明らかにするため、すべての M/e におけるイオン強度を測定した。

二次イオンの検出に用いたパルスカウンターは過大入力に対し測定誤差を生じる危険性がある。高いイオン強度の Ti^+ および TiO^+ については注意が必要であり、それぞれの同位体イオンのうち最低強度の $^{50}Ti^+$ および $^{66}TiO^+$ を後述の規格化イオンとして用いた。逆に絶対強度の低い Ti_2^+ イオンを規格化イオンに選択する場合は、 Mo^+ に対する相対強度

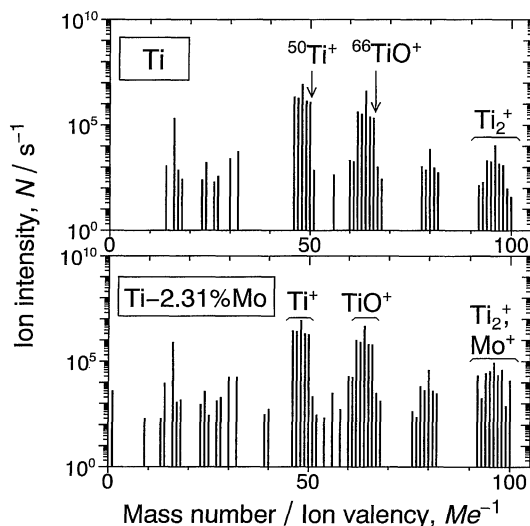


Fig. 2 Positive ion mass spectra of pure Ti and Ti-2.31 mass%Mo samples.

も考慮して Ti_2^+ の同位体イオンのうち最高強度の $^{96}Ti_2^+$ を用いた。

2. 高質量分解能分析およびエネルギー分離

本研究で用いた SIMS 装置で高質量分解能分析を行う際には、質量分析計のスリット幅を狭めることにより質量分解能を高め、妨害二次イオンを分離する。本装置では、高質量分解能分析時の設計質量分解能 $m/\Delta m$ は 10000 と高性能ではあるが、 Mo^+ と Ti_2^+ の近接した二つのピークを装置的に分離できるのは、この分解能を考慮すると $M/e=100$ の場合のみに限られた。

Fig. 3 に Ti-2.31%Mo 試料の $M/e=100$ のピークの質量分離結果を示す。測定されたプロファイルは Mo^+ と Ti_2^+ の二つのピークからなっているが、両者はかなり重畳している。また高質量分解能を得べくスリット幅を絞り込むため、イオン強度が極めて低い。以上の理由から、本装置によって Mo^+ のピークのみを質量分離し、かつ微量定量分析に用いるのは困難であった。

他方、エネルギー分離法は、原子イオンとクラスターイオンの二次イオンエネルギー分布が異なることを利用する⁽⁴⁾⁽⁸⁾。Ti-Mo 合金での Mo^+ と Ti_2^+ のエネルギー分離の可能性を検討するために、純 Ti および純 Mo 試料について両者のエネルギー分布を測定した。その結果を Fig. 4 に示す。 Mo^+ イオンに比べ、 Ti_2^+ イオンの強度は高エネルギー側で急激に低下しているから、例えば 3.06 keV 以上の、ある特定のエネルギーを持つ二次イオンを測定すれば Mo^+ イオンを選択的に測定することが原理的には可能である。しかし、この高エネルギー領域で測定すると、イオン強度は最大強度を用いる通常の測定よりも Fig. 4 に示したように 3 桁以上低くなる。濃度 1% 以下の試料の分析では純 Mo に比べ強度がさらに 2 桁以上低くなる。したがって、二種の二次イオンの強度比を測定して定量するためには、きわめて広いダイナミックレンジをもつ検出器を採用するか、あるいは Mo^+ イオン

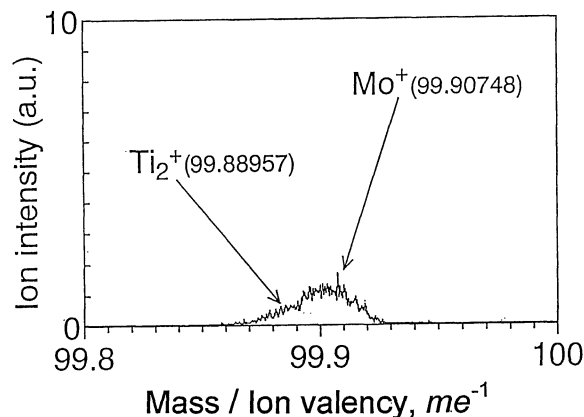


Fig. 3 Mass Spectrum around $^{100}Ti_2^+$ and $^{100}Mo^+$ peaks for a Ti-2.31 mass% sample measured by high resolution mode.

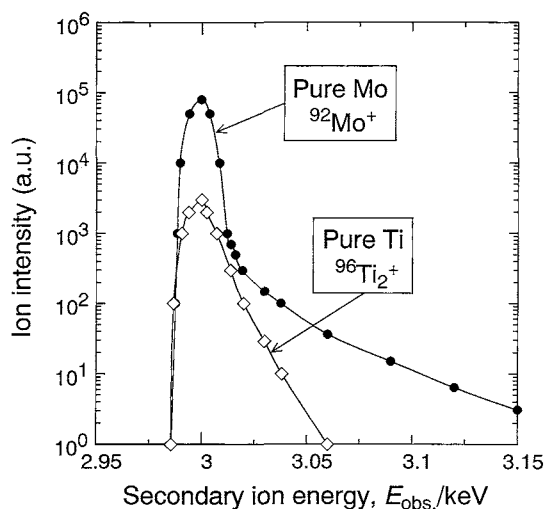


Fig. 4 Energy distribution of $^{92}\text{Mo}^+$ for pure Mo sample, and that of $^{92}\text{Ti}_2^+$ for a pure Ti sample.

検出時間を増加させるために一次イオンが長時間にわたり安定であるような工夫が必要である。すなわち Ti-希薄 Mo 合金に対しエネルギー分離法により Mo^+ イオンのみを測定するには特殊な SIMS 装置を必要とし、本研究で用いた SIMS 装置では上記の結果からエネルギー分離法は適用できないと判断した。

3. 同位体比分離法による妨害イオンの除去

同位体比分離法は上述のような特殊な装置を用いず、汎用の SIMS 分析装置で妨害イオンを除去する方法として有力である。Fig. 5 は、 $M/e=92$ および 93 の測定イオン強度 $^{92}I_{\text{obs.}}$ および $^{93}I_{\text{obs.}}$ を用い、式 (6) で妨害イオン $^{92}\text{Ti}_2^+$ の強度を除去した計算結果を示す。イオン強度比 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$ は傾き 1.03 の直線であり、式 (2) で表される比例関係を良好に反映している。一方、イオン強度比 $^{92}I_{\text{obs.}}/I(^{50}\text{Ti}^+)$ は Mo 濃度に対して傾き 1 の直線とはならず、Mo 低濃度域ではむしろほぼ一定となった。

Fig. 5 には各濃度におけるイオン強度比のばらつきを相対標準偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) で示した。式 (6) の適用による計算誤差の重量で誤差の拡大が懸念されるが、分離計算前後で顕著な変化はない。 $M/e=93\sim 98$ および 100 について同様の直線関係および RSD に関する検討を行ったところ、 $^{100}\text{Mo}^+$ については $^{92}\text{Mo}^+$ と同等の良好な結果を得た。他の Mo^+ イオンについては、特に低 Mo 濃度の試料において、 $I(\text{Mo}^+)$ の同位体比分離法による計算値の RSD が非常に大きくなった。

Fig. 6 は、同位体存在比利用計算分離により求めた $I(^{92}\text{Mo}^+)$ を、3 種のマトリクスイオン強度 $I(^{50}\text{Ti}^+)$ 、 $I(^{66}\text{TiO}^+)$ および $I(^{96}\text{Ti}_2^+)$ で規格化した結果を示す。なお、 $^{96}\text{Ti}_2^+$ イオンは $^{96}\text{Mo}^+$ の妨害を受けるが、式 (5) の計算に

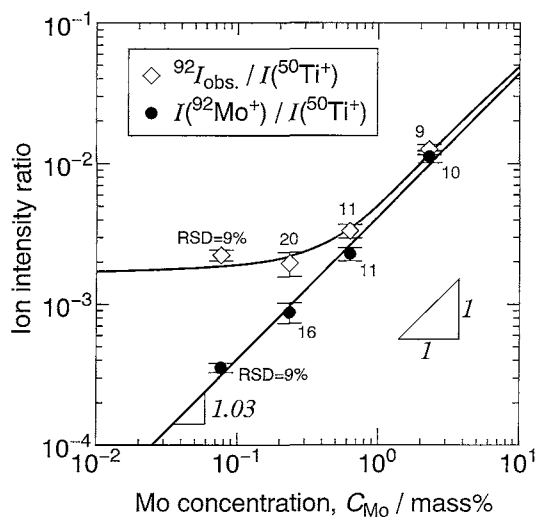


Fig. 5 Mo concentration dependence of ion intensity ratios, $^{92}I_{\text{obs.}}/I(^{50}\text{Ti}^+)$ and $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$.

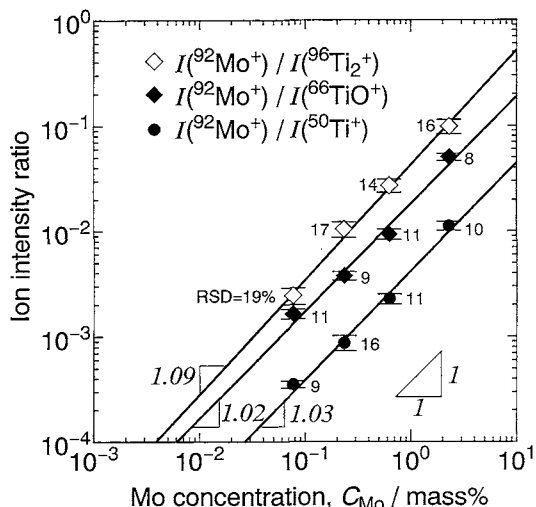


Fig. 6 Mo concentration dependence of ion intensity ratios, $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$, $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$ and $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{96}\text{Ti}_2^+)$.

より分離した。Fig. 6 には各濃度における RSD と最小自乗法により求めた直線の傾きも示した。測定点数は 4 水準の試料について 5 回ずつ測定を行ったので 20 点である。各最小自乗直線の相関係数はすべて 0.99 以上という良好な直線関係を得ている。

イオン強度比 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$ 、 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$ は各濃度における相対誤差が比較的小さく、最小自乗直線の傾きもほぼ 1 であるが、 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{96}\text{Ti}_2^+)$ は相対誤差がやや大きく、また傾きも 1 よりやや大きい。したがって、Ti 中の Mo 分析における規格化マトリクスイオンとしては Ti^+ もしくは TiO^+ が最適である。

V. 考 察

1. 同位体比分離法による定量精度

原理的には、任意の 2 つの $M/e=k$ の観測強度の組合せから式(6)により Mo^+ イオン強度の算出が可能である。しかし、 $I(k\text{Mo}^+)$ が低下する低 Mo 濃度域では、例えば、 $^{92}I_{\text{obs}}$ の大部分が $I(^{92}\text{Ti}_2^+)$ となり、 $I(k\text{Mo}^+)$ の誤差は $I(k\text{Ti}_2^+)$ のばらつきに大きく左右される (Fig. 5 参照)。 $I(^{92}\text{Ti}_2^+)$ および $I(^{100}\text{Ti}_2^+)$ のばらつきについて純 Ti 試料を用いて測定した結果を Table 2 に示す。原子イオンとクラスターイオンの二次イオンエネルギー分布の相違等のため⁽⁴⁾、規格化イオン種が Ti_2^+ イオン以外では、 $I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$ などの RSD 値は大きくなっている。この妨害成分の測定誤差が定量精度に及ぼす影響を以下で統計的に取り扱う。

妨害成分が混入している測定値に対する通常的分析値解析法では、誤差要因が式(3)で表されることを利用している。すなわち、分析成分のみの値 x (ここでは二次イオン強度比 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$) を、 Mo 含有試料の 5 回の測定の平均値 $\bar{x}_{\text{obs}}$ から、 Mo を含有しない試料の測定値、すなわち妨害成分のみからなるブランク値、の平均値 $\bar{x}_B$ を差し引き求める。

$$x = x_{\text{obs}} - x_B \quad (7)$$

$\bar{x}_B$ は本研究では Table 2 に示した純 Ti 試料における測定値に相当する。この時 x の相対標準偏差 (RSD) σ/x は、2 つの独立変数 x_{obs} および x_B に対するそれぞれの標準偏差 σ_{obs} および σ_B を用いて、

$$\text{RSD} \equiv \frac{\sigma}{x} = \frac{\sqrt{\sigma_{\text{obs}}^2 + \sigma_B^2}}{\bar{x}_{\text{obs}} - \bar{x}_B} \quad (8)$$

と定義される。

一方、同位体比分離法では測定毎に式(6)により二次イオン強度比 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+) = y_j$ が求められるのでその RSD 値は

$$\text{RSD} \equiv \frac{\sigma}{x} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2}{n-1}} / \bar{y} \quad (9)$$

と一般の定義式で表される。ここで、 n は測定回数、 $\bar{y}$ は平均値である。すなわち同位体比分離法では、分析値に対し独立であるブランク値が変動すること起因する誤差の寄与がない。

Ti-Mo 合金の実測値 $^{92}I_{\text{obs}}/I(^{50}\text{Ti}^+)$ の平均値、および純 Ti の測定値 $I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$ の平均値を用いて式(7)により二次イオン強度比 $I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$ を求め、その RSD 値を算出した。測定した 4 水準の Ti-Mo 試料では、高 Mo 濃度試料から順に 10, 22, 69, 34% であり、低 Mo 濃度では大きな値となった。Fig. 3 に示したピーク分離法を適用した場合の RSD 値 (約 10%) と比べれば本法の有用性は明らかである。本法では同一分析箇所からの同時に測定される情報を利用して式(2)および式(6)で二次イオン強度比を算出するため、装置や分析条件のわずかな変動は相殺され、これに起

Table 2 Average and RSD values of ion intensity ratio for 5 areas in the pure titanium sample. Isotopic abundance ratio is calculated by ref.6 as the ratio of $^k\text{Ti}_2^+$ abundance to $^{93}\text{Ti}_2^+$ abundance.

Ion intensity ratio	Average	RSD (%)	Isotopic abundance ratio
$I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$	1.29×10^{-3}	19	—
$I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$	5.80×10^{-3}	29	—
$I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{96}\text{Ti}_2^+)$	1.30×10^{-2}	2.4	—
$I(^{100}\text{Ti}_2^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$	5.00×10^{-4}	19	—
$I(^{100}\text{Ti}_2^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$	2.24×10^{-3}	27	—
$I(^{100}\text{Ti}_2^+)/I(^{96}\text{Ti}_2^+)$	5.06×10^{-3}	5.8	—
$I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	0.551	0.84	0.545
$I(^{94}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	9.89	1.7	10.5
$I(^{95}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	9.21	0.98	10.0
$I(^{96}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	42.2	2.3	48.1
$I(^{97}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	6.97	1.7	7.56
$I(^{98}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	6.17	1.7	6.90
$I(^{100}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$	0.213	4.0	0.236

因する誤差を小さくしていることが精度向上の理由である。

さて、同位体比分離法、式(6)では、同位体存在比 R_{Ti_2} を純 Ti 試料における $I(k\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$ を用いて計算しているから、定数 R_{Ti_2} の測定誤差が計算結果の誤差に影響する。特に Fig. 1 に示したように $^{93}\text{Ti}_2$ の存在比が小さいため、 $I(k\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$ は測定上大きな誤差を生じやすい。同一条件で、純 Ti を用いて Ti_2^+ の同位体イオン強度比 $I(k\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$ を 5 回測定した結果を Table 2 に示す。観測値は、 Ti の天然同位体存在比から計算した $^k\text{Ti}_2/^{93}\text{Ti}_2$ の存在比 R_{Ti_2} にはほぼ等しい結果を得た。同位体比分離法で誤差が小さいのは、 R_{Ti_2} の測定誤差が小さいことも一つの理由である。なお、 $I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$ の RSD 値は 0.84% であり、他の k での測定値に比べばらつきが少ない結果を得た。これは $I(^{100}\text{Ti}_2^+)$ に比べ $I(^{92}\text{Ti}_2^+)$ を用いる分析の方が測定誤差が小さくなる理由の一つであろう。

2. 同位体比分離法による定量下限

SIMS による定量分析では、式(2)の関係により検量線法を用いる。一般に計測値 y と濃度 c の直線関係を利用する検量線法において、定量下限濃度 c_L は、濃度 c_L に対応する測定値の定量的な検出下限 y_L によって定まる。 y_L は十分な確からしさと測定できる y の最小値であるから、 y_L は

$$y_L = \bar{y}_B + \alpha \sigma_B \quad (10)$$

である。ここで、 $\bar{y}_B$ は濃度 0 の試料に対する測定値 (ブランク値) y_B の平均値、 σ_B は y_B の標準偏差、 α は y_B に対して希望する信頼水準に応じて選ばれる定数であり、本研究では $\alpha=3$ とした。本研究では式(10)で定まる y_L を検量線である最小自乗近似式に代入することにより、測定値 y が検出下限 y_L に達する時の濃度 c_L が求められる。

本研究では測定値 y は二次イオン強度比である。分析イオン強度について $^{92}\text{Mo}^+$ と $^{100}\text{Mo}^+$ の二次イオン強度をとり、規格化イオン強度について $^{50}\text{Ti}^+$ と $^{66}\text{TiO}^+$ の二次イオン強

Table 3 Lower limit of quantitative analysis. Lower limit of ion intensity ratio (y_L) and concentration (c_L) were evaluated by eq. (10), (11) and Table 2.

(a): Conventional analysis based on eq. (7).

(b): Analysis using isotopic abundance based on eq. (6).

	y	a	r	y_L	c_L (mass ppm)
(a)	$I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$	-2.32	0.990	2.03×10^{-3}	1500
	$I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$	-1.67	0.985	1.08×10^{-2}	2300
	$I(^{100}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$	-2.55	0.992	7.85×10^{-4}	1000
	$I(^{100}\text{Mo}^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$	-1.90	0.988	4.05×10^{-3}	1400
(b)	$I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$	-2.32	0.989	3.54×10^{-5}	74
	$I(^{92}\text{Mo}^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$	-1.67	0.989	1.65×10^{-4}	77
	$I(^{100}\text{Mo}^+)/I(^{50}\text{Ti}^+)$	-2.55	0.989	6.61×10^{-5}	230
	$I(^{100}\text{Mo}^+)/I(^{66}\text{TiO}^+)$	-1.90	0.989	2.89×10^{-4}	230

a : coefficient in eq. (11).

r : correlation factor for approximation of eq. (11).

度を選択して、計 4 通りのイオン強度比 y についてそれぞれの検出下限 y_L を算出し Table 3 に示した。ここでは最小自乗近似式は式 (2) により y は濃度に比例するとし

$$\log y = a + \log [\text{mass}\% \text{Mo}] \quad (11)$$

と定義した。Table 3 には、この係数 a と相関係数 r を示した。(a) はピーク分離を行わない式 (7) による通常の解析法の場合、(b) は同位体比分離法によるピーク分離を行った場合を示す。前者 (a) の場合は、各濃度において式 (10) により定められる値である 4 点について最小自乗を施した。一方、後者 (b) の最小自乗近似式は、すべての測定点 (20 点) から求めた。

Table 3 によれば、分析イオン強度に $I(^{92}\text{Mo}^+)$ を用いた場合、通常の解析法 (a) では定量下限濃度 c_L が 1500~2300 mass ppm であるが、同位体比分離により妨害イオンを除去する (b) 法では約 80 mass ppm となり、定量下限濃度 c_L が大幅に改善されている。また、分析イオン強度に $I(^{100}\text{Mo}^+)$ を用いた場合についても (b) 法では定量下限濃度が数倍向上した。 $^{92}\text{Mo}^+$ と $^{100}\text{Mo}^+$ で定量下限濃度の改善される程度が異なるのは、Table 2 に示したように $I(^{92}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$ と $I(^{100}\text{Ti}_2^+)/I(^{93}\text{Ti}_2^+)$ の測定誤差の相違に由来する。同様に (a) 法の定量下限濃度が規格化イオンにより異なるのは、妨害イオン Ti_2^+ の定量精度が規格化イオン種により異なるためである。

VI. 結 言

SIMS を用いてチタン中の少量 Mo の定量分析を行う場合、 Mo^+ の全二次イオン種に対し、母相に由来する二次イ

オン Ti_2^+ が重畳するため、精度のよい分析が妨害される。本研究で用いた汎用 SIMS 装置では、このような妨害イオンの特殊な除去法として知られる高質量分解能分析およびエネルギー分離法を適用できなかった。

Mo^+ と Ti_2^+ の二次イオン強度が同位体存在比に比例することを利用して、 Mo^+ の二次イオン強度を計算し妨害イオンの影響を分離した後、イオン強度を規格化して装置定数を消去する方法を試みた。Ti-希薄 Mo 合金に対し得られた主たる知見は以下の通りである。

(1) 同位体比分離法により、 $^{92}\text{Mo}^+$ および $^{100}\text{Mo}^+$ について 766 mass ppm~2.31 mass% Mo の濃度範囲で定量分析に良好な直線関係を得た。ばらつきの少ない良好な定量精度が得られた結果、本方法における定量下限濃度は $^{92}\text{Mo}^+$ を用いた場合約 80 mass ppm であり、 $^{100}\text{Mo}^+$ では 230 mass ppm となった。純チタンの測定値をブランク値とする従来の解析法の定量下限濃度は、約 1000~2300 mass ppm にとどまった。

(2) Ti 中の Mo 分析における規格化マトリクスイオンとしては $^{50}\text{Ti}^+$ もしくは $^{66}\text{TiO}^+$ が適している。

以上、母相に由来するイオンが微量成分の微弱な測定イオン強度すべてに重畳するため重なりのないイオン強度を測定できない場合であっても、SIMS 測定結果を本法によって解析することで、希薄合金の定量分析が可能になることを示した。本解析法を Ti 基多元合金や他の合金系に適用すればその定量性改善に有効であろう。

本研究遂行に当たり、日立計測エンジニアリング(株) 田村 一二三氏に適切なご助言を賜った。試料の組成分析には京都大学の畦崎輝義氏、羽村 守氏の御尽力を得た。ここに感謝の意を表します。

文 献

- (1) 金属チタンとその応用編集委員会：金属チタンとその応用，日刊工業新聞社，(1983)。
- (2) 竹下博之，鈴木亮輔，小野勝敏：まてりあ，**33**(1994)，356。
- (3) 西 隆之，佐野忠徳，竹下博之，大石敏雄，小野勝敏：日本金属学会誌，**54**(1990)，692。
- (4) 竹下博之，富井洋一，鈴木亮輔，小野勝敏：日本金属学会誌，**59**(1995)，973。
- (5) 竹下博之，香川卓也，鈴木亮輔，大石敏雄，小野勝敏：日本金属学会誌，**60**(1996)，290。
- (6) 日本金属学会：金属データブック改訂 2 版，丸善，(1984)，6。
- (7) R. B. Rastasz: J. Vac. Sci., Technol. A, **3**(1985)，1363。
- (8) R. F. K. Horzog, W. P. Poschenrieder and F. G. Statkiewicz: Radiation Effects, **18**(1973)，199。
- (9) 角山浩三，鈴木敏子，大橋善治，岸高 寿：質量分析，**28**(1993)，1。