

先端追跡

[R-85] SIMS における定量分析の展望

SIMS の深さ方向濃度分布の測定は他の分析法の追隨を許さないユニークな特徴といえる。この特徴は実用面で生かされ、主に半導体材料の深さ方向濃度分布の測定に威力を発揮している。一方、定量分析に関しては、イオン化のメカニズムが複雑でかつ多様であり、もっぱらイオン注入標準試料を用いた実験的な手法が採用されている。定量値は標準試料を用いてあらかじめマトリックスとの相対感度係数を求め、この値を用いて算出する¹⁾。この方法は試料と同一マトリックスを有する標準試料の存在が必要不可欠である。また派生的な問題として、標準試料作製に高いコストがかかりかつ半導体産業分野以外では容易に利用できないことが問題点として上げられる。

最近これらの問題点を考慮した In-situ イオン注入法により分析対象試料自体に内部標準を生成させる新しい定量法が開発された。この方法は、まず試料の一部に一定量の測定対象元素を In-situ でイオン注入し、つぎに注入領域の注入元素の深さ方向濃度分布を実測し、ガウス分布を想定し、その標準偏差値を求め、注入元素濃度の最大値を内部標準として求める。最後にこの値を利用して試料中の元素の定量値を算出する²⁾。本方法は内部標準を試料中にイオン注入して求めることから、試料の組成が未知であってもマトリックス効果なしの定量分析が可能である。

本技法には、注入イオン源の開発や内部標準の測定精度の問題が課題として残されているが、マトリックス効果の回避や絶対定量の可能性があり、実用化が焦眉の急である。

文 献

- 1) たとえば D. P. Leta and G. H. Morrison : Anal. Chem. **52**, 514 (1980).
- 2) H. Tamura, H. Sumiya, Y. Ikebe and S. Seki : "SIMS IX" ed. by A. Benninghoven et al., John Wiley & Sons (1993) P. 223.

(日立計測エンジニアリング(株) 田村一二三)

[R-86] 昇温脱離法による白金電極の表面酸化層の研究

Pt 電極で水を電気分解し酸素発生を行うと、表面に酸化層が形成される。この酸化膜は古くから研究されているが、生成物が原子層数層にわたり、非化学量論的なため電気化学分析が困難である。近年、高純度 Ar (または He) を用い、電極を大気に露出することなく電気化学セルから超高真空チャンバーに送れるシステムが使われるようになり、ex-situ ながらも clean な条件で電極の表面分析が可能になってきた。Pt 電極に関しても昇温脱離スペクトル(TDS)により、生成酸化膜の組成・状態と電解質アニオンの状態が電位の関数として研究されている^{1,2)}。多結晶 Pt を硫酸中にて30秒間一定電位で陽分極すると、電位が正になるにつれ、水や、酸素の TDS 脱離ピーク強度は大きくなる。一方 SO₂ のピークは酸化物層ができない電位領域のほうが大きく、酸化物領域では徐々に減少する¹⁾。水の脱離ピークの形は電位にあまり依存しないが、酸素のピークは電位に応じて複雑に変わる。以上の場合、酸化膜は薄いのだが、アニオンは表面に吸着して存在し、生成酸化膜は水酸化物と酸化物の混合物であると結論されている。また酸化膜を交流分極により成長させると厚くなるが、この場合、アニオン(HSO₄⁻, SO₄²⁻)は層の中に取り込まれるという違いが観測された。

こうした手法を用いるときは溶液が取り除かれることによる電極表面の変化に加え、溶液から引き上げる間際に電極電位が大きく変動する可能性を考えなくてはならない。Dalbeck らは酸素の脱離が 0.7V (RHE 基準) より正の電位で起きるという閾値を報告しているが、この値の解釈には注意が必要であると考えられる。たとえば別の研究者によって、HF 中 Pt(100) 上では2分の間極でこの閾値は 1.1V と報告され²⁾、表面の方位の効果があるようであるが、TDS の定量によって得た O/Pt 比の飽和値はほぼ 2 で文献 1) と一致している。こうした電位の差をどれだけ評価して良いのか、実験方法の精密化が待たれる。

文 献

- 1) R. Dalbeck, H. W. Buschmann and W. Vielstich : J. Electroanal. Chem. **369**, 233 (1994).
- 2) F. T. Wagner and P. N. Ross Jr. : Appl. Surf. Sci. **24**, 87 (1985).

(横浜国大環境セ 吉武英昭)