

# 論文 グロー放電分光分析法による鋼板極表面層の分析

大橋 善治\*・古主 泰子\*・角山 浩三\*<sup>2</sup>

## Surface Analysis of Steels by Modified Glow Discharge Spectrometry

Yoshiharu OHASHI, Yasuko FURUNUSHI, and Kozo TSUNOYAMA

### Synopsis :

Grimm-type glow discharge spectrometry (GDS) utilizing both sub- and pre-discharge techniques is capable of providing a rapid and accurate method for determining the elemental composition of iron and steel surfaces, and also for determining in-depth concentration profiles in thin surface layer (within 1000Å from surface). By using GDS with the preliminary discharge technique (modified GDS), the influence of abnormal fluctuation at the first stage of discharge was completely excluded, and the unstable region of the intensity profile at the beginning of discharge was restricted to 10Å or so. This modified GDS provides a means for measuring the correct depth profile at the uppermost surface layer of steels, and also provides the capability for an important application of GDS to surface analysis.

### 1. 緒 言

冷延鋼板の表面組成はその製造工程中に大きく変化することが知られている。たとえば、焼鈍工程において鋼板中の不純物元素のあるものは鋼板表面に偏析し、雰囲気と反応することによつてバルク組成とはまったく異なつた組成、化学状態となる。また酸洗、脱脂工程において、使用する水や脱脂剤によつては不純物元素が表面に付着し、その後の工程によつても完全には取り去ることができずに残存している場合がある。このようにして生成した表面組成は、冷延鋼板のその後の表面特性、たとえばめつき性、塗膜密着性、耐錆性などを左右するもつとも大きな因子として注目されている。バルクと異なつた組成を持つ表層は通常非常に薄く(数Å~数十Å)、したがつて冷延鋼板の表面特性を正しく評価するためには鋼板表面のごく薄い層を測定することが必要である。鋼板の極表面層の分析技術として、現在イオンマイクロアナライザー(IMMA)、オージェ電子分光法(AES)および光電子分光法(XPS または ESCA)が主として用いられており、応用例も多く発表されている<sup>1)~4)</sup>。しかし、これらの表面分析装置は超高真空中に試料を置くことが必要のため、1つの試料の測定にかなりの時間がかかるという欠点があり、多くの試料を迅速に測定することが要求される工程材の分析に対しては、その要求に十分には応じきれない。このような現状を打開するために、著者らは簡便で迅速に測定でき、しかも信頼性が高い表面分析手法の開発を続けてきた。その結果、グリム

タイプのグロー放電分光法(以下 GDS と称する)がそのような目的にあつた表面分析手法になり得ると考えた。

GDS とは異常グロー放電のスパッタリング効果を利用した発光分光分析法であり、現在広く用いられている装置は 1967 年に GRIMM<sup>5)</sup>によつて考案された低圧中空陽極型グロー放電装置である。この方式によれば、平板試料を真空シールとして用いる方式を取つているため試料全体を真空系内に入れる必要はなく、迅速な測定と試料交換が可能である。

GDS は本来スパーク光源に変わる 定量分析用安定光源として開発されたものであるが、金属の表面分析に応用した例もこれまでにいくつか報告されている。たとえば BELLE<sup>6)</sup>らは Co 合金やステンレス鋼の熱処理による表面濃度変化を深さ 10 μ~50 μ にわたつて測定している。また WAITLEVERTCH<sup>7)</sup>らは合金化亜鉛めつき鋼板、および熔融亜鉛めつき鋼板のめつき層の深さ方向の分析を行い、その相異について検討している。しかしこれらの研究は、表面の厚みが μ 以上と厚いものだけを測定対象にしており、しかも表面から 1000 Å 程度までの領域についてはその領域での放電が不安定であることからまったくデータを捨ててしまつている。このように GDS の金属材料の表面分析への利用はこれまではごく厚い層(1 μ 以上)に限られており、極表面層分析への応用はまだほとんどなされていないのが現状である。

著者らは、GDS による極表面層の分析が、従来のグリムタイプの GDS の改良と、使用方法の考案によつて

昭和 57 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 1982)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

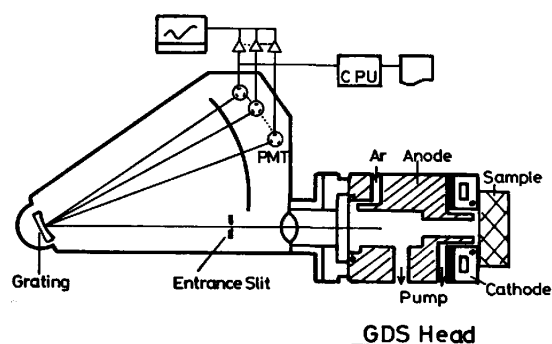


Fig. 1. Schematic diagram of Grimm type glow discharge spectrometry.

可能になると考えて実験を進めてきた。その結果 GDS を鋼板の極表面層の分析に有効に利用できる方式を開発することができたので以下に報告する。

## 2. 実験装置

今回の実験に用いた GDS の装置は、日立製 AE-005 型グリムランプを島津製カントバック GV-100 型の固定チャンネル真空分光器に取り付けたものである。その構成を Fig. 1 に示した。グリムランプの陽極管内の真空度は、2 台の回転油ポンプとアルゴンガス導入微調節弁によつて、3 Torr~5 Torr に調節される。管内の真空度はピラニ真空計で監視しているが、このピラニ真空計は放電管の中心には設置されていない。しかも大気を対象にして校正されているので、真のアルゴンガス圧を示すものではなく、通常は放電条件の設定および安定性の目やすとしてのみ用いられる。測定中の試料上の放電面積は試料と向かい合った陽極管の内径部分に限定されるが、本装置ではその大きさは 9 mmφ であつた。放電管で発生した光はアルゴンを封入した接続管を通して分光器へ導かれ、分光される。検出された信号はプリアンプを通して多ペン記録計で記録されるか、または一定時間積算されて信号処理系へ送られる。

放電電源は定電圧、定電流のどちらの方式でも動作できる。表面分析を行う場合の放電条件は後で述べる理由で、50 mA-420 V を採用しているが、420 V 付近で定電圧制御を行うと、試料によつてはこの電圧が放電開始に必要な破壊電圧よりはるかに低い場合があり、その場合は放電が開始しないことが多い。したがつて本研究においては、とくに指定しないかぎり定電流制御で実験した結果を示している。

## 3. 結果と考察

### 3.1 スパッタ速度の決定

GDS を用いて鋼板表面の深さ方向の分析を行う場合、

まず情報の得られる深さを調べておく必要がある。まず GDS を用いて鋼板を種々の放電条件で放電させた場合のスパッタ速度を検討した。用いた試料はアルミニウムキルド鋼板で、厚さが 1 mm 程度の冷延鋼板を 25 mm 角に切り出し #1200 のエメリー紙で研磨したものを使用した。GDS での放電によるスパッタ量は、スパッタ前後の重量差をマイクロ天秤で測定することによつて求めた。用いたマイクロ天秤は E. METTLER 社製 M5 SA 型で最小目盛 1 μg であり、測定精度はほぼ 10 μg 程度である。Fig. 2 に 4 Torr-50 mA の放電条件でスパッタしたときのスパッタ時間と重量減との関係を示した。図からわかるように、放電条件が一定ならばスパッタ時間とスパッタ重量との関係は原点を通る直線となつている。したがつて、一定放電条件の下ではスパッタ時間に関係なく一定のスパッタ速度が得られることがわかる。スパッタによつて生じたクレーターの深さ  $D(\text{Å})$  は次の式で計算できる<sup>6)</sup>。

$$D = 10 \times \Delta W / \Delta \rho$$

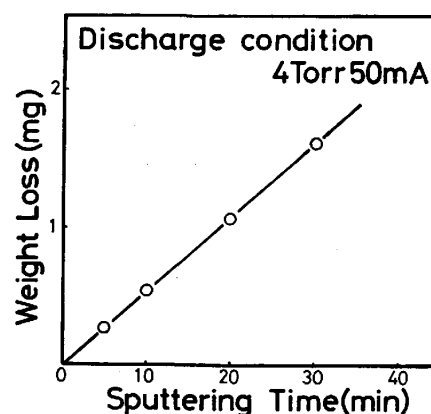


Fig. 2. Relationship between sputtering weight loss and sputtering time under discharge condition of 4 Torr-50mA.

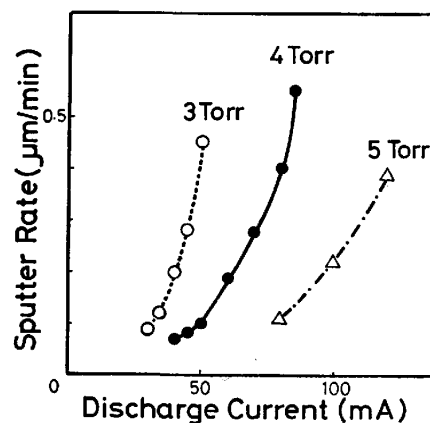


Fig. 3. Relationship between sputter rate and discharge current under various vacuum conditions.

ここで  $\Delta W$  はスパッタされた重量 ( $\mu\text{g}$ ),  $\rho$  は試料の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), および  $A$  はスパッタ面積 ( $\text{mm}^2$ ) である. スパッタ速度は  $D$  をスパッタ時間で割ることによって得られる. このようにして得られた各種放電条件によるスパッタ速度をまとめて Fig. 3 に示した. この図から, 本実験で使用した装置ではスパッタ速度を  $700 \text{ \AA}/\text{min}$  から  $0.5 \mu/\text{min}$  まで自由に換えられることがわかる.

鋼板表面  $1000 \text{ \AA}$  程度の表面層の深さ方向の分析を行う場合, 表面分解能をできるだけ高くする必要がある. 本実験で用いた装置の検出系はプリアンプ+レコーダーというシステムで, その時定数は  $0.5 \text{ s}$  である. このような系で表面分解能を向上させるにはスパッタ速度を可能な限り遅くする必要がある. 本研究で使用したグロー放電ヘッドの場合,  $1000 \text{ \AA}/\text{min}$  よりもスパッタ速度を遅くすると,  $9 \text{ mm}\phi$  の放電面が均一に放電されず, またスペクトル強度も弱くて実用的ではないため  $1000 \text{ \AA}/\text{min}$  がスパッタ速度の実用上の下限となっている. 一方, Fig. 3 から放電管内の真空度を変えることによって種々の放電条件で  $1000 \text{ \AA}/\text{min}$  のスパッタ速度を得られることがわかる. しかし一定のスパッタ速度が得られる条件で放電条件を変化させると, 通常は真空度が良くなると光強度が減少し (Fig. 4), また真空度が悪くなると発光強度が不安定になる (Fig. 5. いずれも後述する前処理放電後の結果を示している). したがって放電条件としては, 発光強度が強く, しかも放電が不安定にならない条件を選ばねばならない. 今回使用したグロー放電ヘッドでは, その条件は  $4 \text{ Torr}-50 \text{ mA}$  であった.

3.2 放電初期におけるスペクトル強度の異常変動

緒言でも述べたように, GDS は 1973 年以来表面分

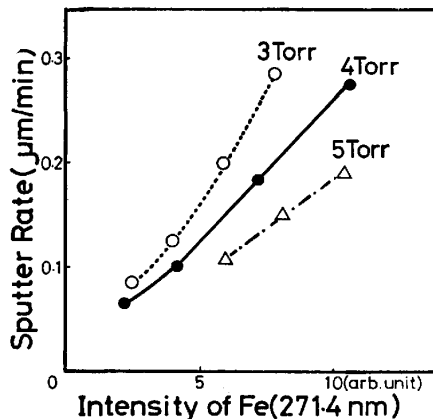


Fig. 4. Relationship between sputter rate and Fe (II, 271.4nm) intensity under various vacuum conditions.

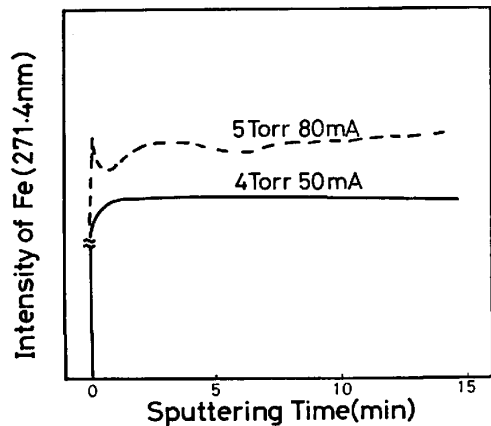


Fig. 5. Relationship between sputtering time and Fe (II, 271.4nm) intensity under discharge conditions of 4 Torr-50mA and 5 Torr-80mA with preliminary discharge technique.

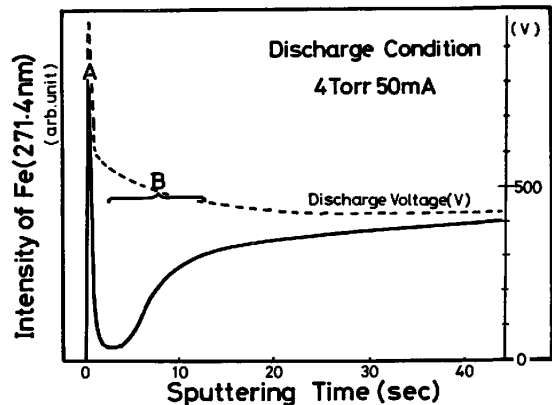


Fig. 6. Typical example of Fe (II, 271.4nm) intensity fluctuation by sputtering a cold-rolled steel sheet with usual GDS equipment.

析手法として利用されてはいるが, 放電初期の発光強度の不安定さからその応用はごく厚い層 ( $1 \mu$  以上) に限られており, 極表面層 ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ) の測定はほとんど行われていなかった. そのような放電初期の異常放電による強度変動の典型的な例を Fig. 6 に示した. 放電条件は  $4 \text{ Torr}-50 \text{ mA}$  で, この条件での放電開始直後からの Fe (II, 271.4 nm) の強度の時間変化を示したものである. 試料には商用の冷延鋼板をエメリー紙で #1200 まで研磨したものを用いているため, 表面にはごく薄い酸化層 ( $\sim$ 数  $\text{ \AA}$ ) はあると考えられるものの, 研磨後の表面には本来表面偏析は存在していない. したがって Fe の表面からの濃度変化はなく, 放電開始直後から Fe の強度は常に一定値を示すはずである. しかし, 実際には Fig. 6 に示したように表面域で A, B 2 種類の異常な Fe 強度の変動が認められる. この異常変動の領域は表面から約  $500 \text{ \AA}$  くらいの所まで広がっており, この領域では正しい深さ方向の濃度分布を得ることは不可能で

あることがわかる。

この表面域における異常強度変動をなくす試みの一つに、MARCZYK と STREETMAN<sup>6)9)</sup> が Si 半導体表面に B をイオン注入し、その深さ方向の分布を測定した実験がある。彼らは試料表面域における異常放電をなくすために、試料表面に Ni を一定量蒸着した。この方法によると、Ni をスパッタするうちに放電が安定し、実際の試料表面に達した時は安定した条件の下で測定を行えるという。しかし、この方式は蒸着による極表面の汚染、変質等が考えられるので、鋼板の最上層を分析する目的には採用しにくい。そこで本目的にあうように放電方法を改良して極表面の分析を試みた。

### 3.3 前処理放電法の開発

Fig. 6 に示した極表面層での測定強度の異常変動は、以下の原因で起こるものと推定できる。

(1) A の領域のするどい立ち上がりは、常に放電電圧の大きな変動を伴っている。4 Torr-50 mA で定電流制御放電を行う場合、定常状態では放電電圧は 420 V であるが、放電開始時はこの電圧が 800 V~1000 V にもなることがあり、この電圧上昇にあわせて Fe 強度も大きくなる。電圧上昇は通常 1s 以下でほぼ定常状態に復帰する。したがって、A の領域の Fe 強度変動は、放電開始時の破壊電圧変動に起因するものと推定できる。

(2) B の領域では Fe 強度が大きく減少するが、Fig. 6 に示すように放電電圧は逆に高い値をとり、徐々に定常状態におちつくという挙動を示す。したがってこの領域でスパッタ速度が遅くなつて Fe 強度が下がったとは考えられない。一般に放電に用いる Ar ガス中に O<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> の二原子分子が微量に混入すると放電電圧が上昇し、しかもスペクトル強度が減少するという現象があり、B の領域でも同様の現象が起こっているものと推定した。すなわち B の領域の変動は、試料または放電管内に吸着したガス成分および有機物が放電中に管内にたたき出され、それが発光プラズマ内で解離反応を起こし、一時的にプラズマ温度を下げるために起こるものだと考えた。

したがって、放電初期から安定した発光強度を得るためには、放電を円滑に開始させること、および陽極管内と試料からの多原子分子の放出を極力おさえることが必要となる。そのために著者らは補助放電、および予備放電を併用した前処理放電方式を開発した。

補助放電とは、Fig. 7 に示すように補助電極を放電管内に導入して、陽極管をカソードとし、補助電極をアノードとして放電させるものである。補助放電の目的は、陽極管内を放電によつて清浄にすることと、あらか

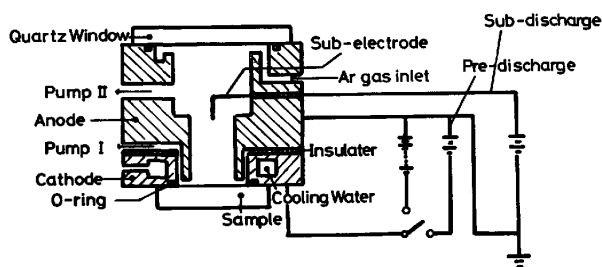


Fig. 7. Cross-section diagram of glow discharge source with sub-electrode.

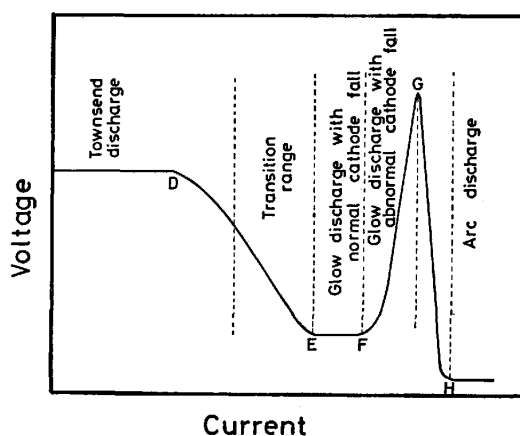


Fig. 8. Voltage-current characteristic curve for low-pressure glow lamp.

じめ放電管内に放電プラズマを生成させておくことによつて本放電を円滑に開始させることの 2 点である。また予備放電とは、試料表面を清浄にする目的で正規グロー放電領域で試料と陽極管との間で行う放電のことをいう。予備放電を用いることによつても本放電を円滑に開始させることができる。Fig. 8 に低圧グローランプの電流-電圧特性曲線を示したが、予備放電はこの図の中の正規グロー領域 (E-F 間) の F に近い点で行われる。本装置における予備放電の放電条件は、4 Torr では 5 mA-400 V であつた。通常、正規グロー領域では陰極材料のスパッタリングは起きないとされているが<sup>10)</sup>、予備放電によつて試料表面のガス吸着成分 (たとえば CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> など) や有機物 (洗浄に使つたアルコール類など) を取り除く間に試料そのもののスパッタリングが起きている可能性がある。このことを確認するために、めつき厚みが約 400 Å のクロムめつき鋼板を用いて予備放電を 30 min 行つた後のめつき厚みの変化を調べた。その結果、予備放電によるクロムのスパッタ速度は 1 Å/min であることがわかつた。予備放電は通常 1 min 以下で十分であるので、予備放電を行つている間の試料のスパッタリングは無視できると考えられる。

そこで、鋼板表面を測定する際の発光強度の異常変動に対する前処理放電法の効果について検討した。使用し

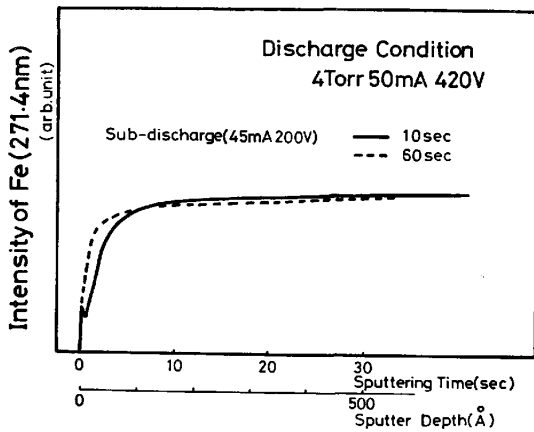


Fig. 9. Fe (II, 271.4nm) intensity fluctuation curve by using sub-discharge method before measurement. The sample is the same as used in Fig. 6.

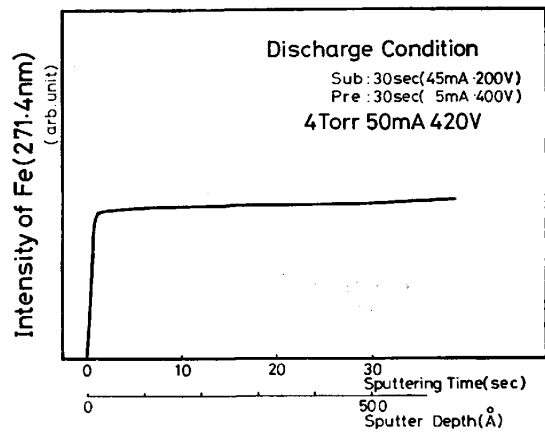


Fig. 11. Fe (II, 271.4nm) intensity fluctuation curve by using sub-discharge and pre-discharge continuously before measurement. The sample is the same as used in Fig. 6.

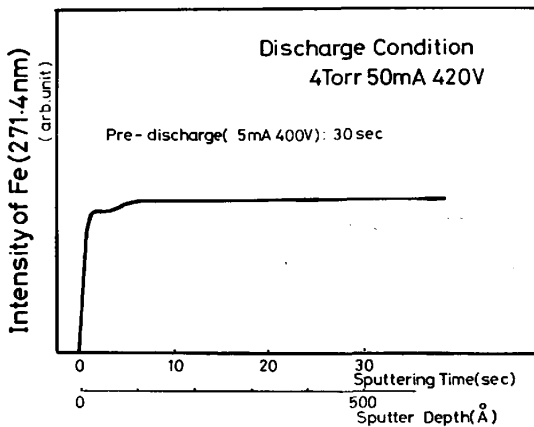


Fig. 10. Fe (II, 271.4nm) intensity fluctuation curve by using pre-discharge method before measurement. The sample is the same as used in Fig. 6.

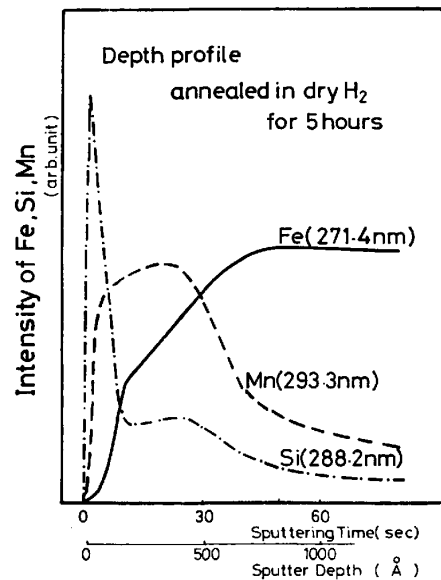


Fig. 12. In-depth analysis of a cold-rolled steel sheet annealed in dry  $H_2$  atmosphere (the dew point is  $-40^\circ C$ ) for 5 hours at  $700^\circ C$ .

た試料と本放電の条件は、Fig. 6 で用いたものと同様である。Fig. 9 および Fig. 10 はそれぞれ補助放電、または予備放電を単独に用いた時の結果である。これらの図から、ステージAの変動にはそれぞれ単独に用いても十分効果があることがわかる。またステージBの変動に対しては、予備放電はかなり有効で、変動による不安定な層をほぼ  $50 \text{ \AA}$  までにおさえることができたが、補助放電のみを用いた場合はさほど有効ではなく、不安定な層は  $100 \text{ \AA}$  以上になっている。この事実は、吸着多原子分子による影響は、試料表面に吸着したもののほうが、陽極管に吸着したものに比してはるかに大きいことを示している。

Fig. 11 には補助放電、ついで予備放電の順に 30 s ずつ連続して行ったのち本放電を行った場合の結果を示した。この図からわかるように、補助放電と予備放電をあわせて行うことによつて、放電初期の異常放電現象をほ

ぼ完全に取り除くことができ、放電強度の不安定層を  $10 \text{ \AA}$  程度におさえることが可能となった。

#### 4. 改良型 GDS の鋼板表面への応用

改良型 GDS の応用の一例として、冷延鋼板焼鈍時の合金元素の表面偏析を測定した。試料は商用の低炭素冷延鋼板である。試料表面をエメリー紙で #1200 まで研磨後、露点  $-40^\circ C$  の  $H_2$  雰囲気中で  $700^\circ C \times 5 \text{ h}$  焼鈍したのち GDS で表面から約  $1000 \text{ \AA}$  程度までの Si, Mn, Fe の深さ方向の濃度分布を測定した。結果を Fig. 12 に示す。図中の縦軸はスペクトル強度をそのまま示したもので直接濃度をあらわすものではないが、各元素

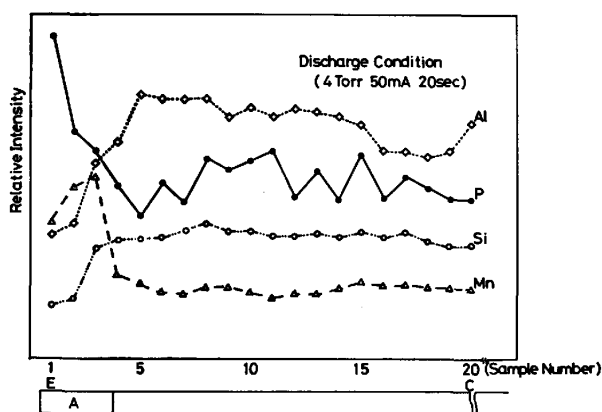


Fig. 13. Distribution curve on segregation of Si, Mn, P, and Al to transverse direction of box-annealed steel sheets. The figure under the data is the outside view of the sample surface. (E) coil edge; (C) coil center; (A) white temper color area.

の強度変動は濃度変化と比例していると考えられる。この図から鋼板表面では最表面に Si が偏析し、その偏析層の厚みは約 100 Å 程度であり、その下に厚さ 500 Å くらいにわたって Mn が偏析していることがわかる。このような偏析の層構造は、すでに IMMA で確認されているが、GDS によれば 700~800 Å の偏析層を 1 min 以内という短時間で分析することができることが明らかとなった。この事実は、改良型 GDS の簡便な表面分析手法としての有用性を示すものである。

改良型 GDS の鋼板表面分析へのもう一つの応用例を Fig. 13 に示した。試料は P を含む高張力鋼板で、焼鈍時に発生したテンパーカラー部分の表面分析を行ったものである。サンプリングした冷延コイルは、板幅方向にエッジ部から中央までを 20 等分し、各試験片の中央を GDS で測定した。GDS による測定は、前に述べた前処理放電を行ったあと、4 Torr-50 mA で 20 s 放電し、その間の各元素のスペクトル強度を積分し、データとした。したがって、このデータは試料の極表面層 330 Å 領域の各元素の平均濃度に比例する値となっている。この図から、各元素の表面偏析量がコイルのエッジ部から中央部に向かって順次変化していく様子を目で見てとることができる。この各元素の表面濃化量の変化と、図の下部に示したコイルの表面状態を対応してみると、エッジ部の白色テンパーカラー部 (A) には P と Mn の大きな表面偏析が認められる。また Al と Si については、むしろテンパーカラー部で表面偏析量が小さくなっていることがわかる。これらの表面偏析の様子はテンパーカラーの生成の原因を解明するうえでの重要な情報を提供

するものと考えられる。また改良型 GDS でこの図に示した一連の測定を行うのに要した時間は約 1 時間半であり、測定の迅速性とデータの有用性は、改良型 GDS の大きな特徴の一つである。

## 5. 結 論

補助放電と予備放電を併用した前処理放電法を用いた改良型 GDS は、鋼板極表面層 (~1000 Å) の迅速で簡便な分析手法として有効に使用できることが明らかとなった。この表面分析手法の特徴として

- (1) 前処理放電法を用いることで、放電初期の不安定領域を 10 Å 程度までにおさえることが可能となる。
- (2) 広い面積 (9 mmφ) の平均的データが得られる。
- (3) 固定波長マルチチャンネル型分光器と組み合わせることによつて、多元素の同時測定が可能となる。
- (4) 迅速に測定することができる。

などの点があげられる。これまで鉄鋼材料の表面分析に主に利用されてきた IMMA, AES, ESCA 等の特徴は超高真空中で極表面の元素分析および状態解析を精密に行うという点にある。しかし、この特徴は逆に一試料の測定および交換に長時間を要するという欠点にもなる。一方試料によつては、鋼板全体にわたる広い領域の表面分析を多数の試料について迅速に行う必要性をもつものがあり、上記分析装置ではその要求に応えられない。それに対し、簡便性、迅速性という特徴を有する改良型 GDS はこの点を大いに満足するものであり、今後数多くの試料の迅速な測定を要求される工程材表面のチェック分析等に広く利用されていくものと考えられる。

## 文 献

- 1) D.J. BLICWEDE: Trans. ASM, 61 (1968), p. 653
- 2) J.P. SERVAIS, H. GRAAS, and V. LEROY: CRM Rep., 44 (1975), p. 29
- 3) H. LIEBEL: J. Phys., E8 (1975), p. 797
- 4) J.M. MORABITO: Thin Solid Films, 19 (1973), p. 21
- 5) W. GRIMM: Spectrochem. Acta Part B, 23 (1968), p. 443
- 6) C.J. BELLE and J.D. JOHNSON: Appl. Spectrosc., 27 (1973), p. 118
- 7) M.E. WAITLEVERTCH and J.K. HURWITZ: Appl. Spectrosc., 30 (1976), p. 510
- 8) G.T. MARCYK and B.G. STREETMAN: J. Vac. Sci. Technol, 14 (1977), p. 1165
- 9) G.T. MARCYK and B.G. STREETMAN: Solid-State Sci, Technol., 123 (1976), p. 1388
- 10) P.W.J.M. BOUMANS: Anal. Chem., 44 (1972), p. 1219