

討27 二次イオン質量分析法およびグロー放電分光分析法による めっき層の定量分析

川崎製鉄(株) 技術研究所

○鈴木敏子, 古主泰子

工博 清水真人, 針間矢宣一

1. 諸言

表面処理鋼板への需要は、近年急速に増加するとともに、非常に多様化している。防錆性、加工性、密着性などの諸性能への要求は、それぞれの用途に応じた高度なものへとになっており、これらの要求に相まって各種の表面処理鋼板の開発が盛んである。なかでも合金めっき、積層めっき等では、すでに多種類のめっき鋼板が開発されている。これらの鋼板においては、めっき層内の合金元素や不純物元素の分布、各めっき層の目付量、界面の状態などが製品に及ぼす影響が大きく、深さ方向の濃度分布を明らかにすることが重要である。従来めっき層の分析には、溶解法による化学的分析法およびX線による非破壊分析法が用いられているが、前法においては、めっき層全体の平均的情報しか求めることができない。また後者の方法においても、めっき層の多様化に伴い解析法の研究がさらに必要となってきた。このようなことから深さ方向分析が可能な表面分析装置による精密な分析手法の開発が重要となっている。当所においては、このような分析法として二次イオン質量分析法(以下IMMA)およびグロー放電分光分析法(以下GDS)を用いて、めっき層の分析手法を検討した。

IMMAは、高感度であること、マトリックス効果があること等の理由により、一般には微量元素の分析を行うことが多い。合金めっきにおいては、合金元素濃度が比較的高く、しかも濃度変化が大きいことから、広い範囲の濃度域における検量線の直線性を検討する必要がある。さらに積層めっきのように異なる物質をスパッターした場合や、合金めっきにおいて合金濃度が変化した場合には、スパッター時間と深さとの間には直線関係が成立しないという問題がある。GDSは、IMMAに比べてスパッター速度が速く操作が簡単であるが、分析条件により感度、スパッター速度、深さ方向分解能が大きく変化する。またスパッター時間と深さの間には、IMMAと同様な問題がある。これらの問題を解決し、合金元素濃度およびめっき目付量の定量分析手法を確立した。以下おもにFe-Zn合金電気めっきを例に報告する。

2. 装置および分析条件

測定に用いたIMMAはARL社製であり、加速電圧は20KeVである。一次イオン種としては、鋼板分析において最も平滑なスパッター面の得られた酸素をおもに用いた¹⁾。一次イオンビームは数 μm に絞り、試料に垂直に照射した。二次イオン信号は、深さ方向分解能を上げるためにエレクトリックアパーチャーを用い、走査面積($\sim 80 \times 60 \mu\text{m}$)の中央約 $\frac{1}{4}$ の領域のみから収集した。

GDS装置は、改良型グリムランプの放電管を島津製カントバック固定チャンネル分光器GVM-100および日本分光製波長走査型分光器CT100に取り付けたものである。放電条件およびその他の条件については後で述べる。

3. 合金濃度の定量化

当社におけるIMMA分析では、定量分析手法として従来から検量線法を用いており²⁾、めっき層の分析へも本法を適用した³⁾。GDS分析においてもIMMAと同様に、既知濃度の試料を用いた検量線法によった⁴⁾。両手法とも検量線用試料としては、Fe濃度の大きく異なるいくつかのFe-ZnをCu板上にめっきした試料を製作した。これらの試料は横および深さ方向に均一である。全目付量およびFe濃度は、おもに原子吸光法により求めた。

Fig. 1にIMMAを用いて求めた検量線を示す。横軸は前記の手法により求めたFeとZnの原子濃度比、縦軸は二次イオン強度比である。Fe濃度が広い範囲(10~80%)で非常に良い直線性を示している。一般

にIMMAはマトリックス効果が大きく、広い濃度領域における検量線の直線性には疑問が持たれているが、この図はいずれの元素をマトリックスとしてもマトリックス効果が無視できることを示している。GDSにおいてもIMMAと同様に、広いFe濃度域において一意的な検量線が得られた⁴⁾。これらのことは、合金めっきにおける合金濃度の定量化には、両手法とも検量線法が有用であることを支持している。

4. めっき目付量の定量化

4.1 スパッター速度

一般に表面分析法により深さ方向分析を行なう際には、いずれの手法においても加速したイオンによるスパッタリング現象を用いる。本実験の場合、IMMAにおいては O_2^+ 、GDSでは Ar^+ によった。この際試料のスパッター速度は、入射イオンの電流密度により変化することはもとより、入射ビーム種、加速エネルギー、ターゲットの種類や化学的状態などにより変化する。また合金の場合は合金濃度によっても変化する⁵⁾。Znのスパッター速度はFeに比べて非常に速く、両手法とも数倍(IMMAは約8倍、GDSは約7倍)であった。したがってめっき目付量の定量化を行なうためには、合金量の変化に伴うスパッター速度の変化をあらかじめ求めておく必要がある。方法はいくつか考えられるが、両手法とも次のようにして求めた。まずあらかじめ目付量の既知な試料を深さ方向分析する。その結果においてFeおよびZnの強度が $1/2$ になるまでの時間の平均値をスパッター時間Tとする。スパッター速度をD(Fe)、全目付量をW(Fe)とすると、スパッター時間Tと入射電流強度 I_p 、および測定面積Sとの間には次式が成立する。

$$D(Fe) = W(Fe) \cdot S / (I_p \cdot T) \dots\dots\dots (1)$$

Fe濃度の異なるいくつかのめっきを下地までスパッターし、(1)式を用いてFe濃度とスパッター速度との関係を求めた。Fig. 2にIMMAによる結果を示す。これは入射電流強度 $1 \mu A$ の酸素イオンビームを 1 mm^2 に1分間照射した時のスパッター量を 1 m^2 当りの目付量に換算した値で示してある。Fe濃度の変化に伴うスパッター速度の変化は、純Feおよび純Znを結ぶ直線から大きくずれている。GDSにおいてもほぼ同様の結果を示した⁴⁾。これらのことは、合金めっきのめっき目付量を定量するためには、両手法とも合金元素の濃度変化に伴うスパッター速度変化の関係をそれぞれの合金について求めておく必要があることを示している。

4.2 目付量の定量法

IMMAおよびGDSの深さ方向分析結果において、スパッター時間から目付量を求める方法

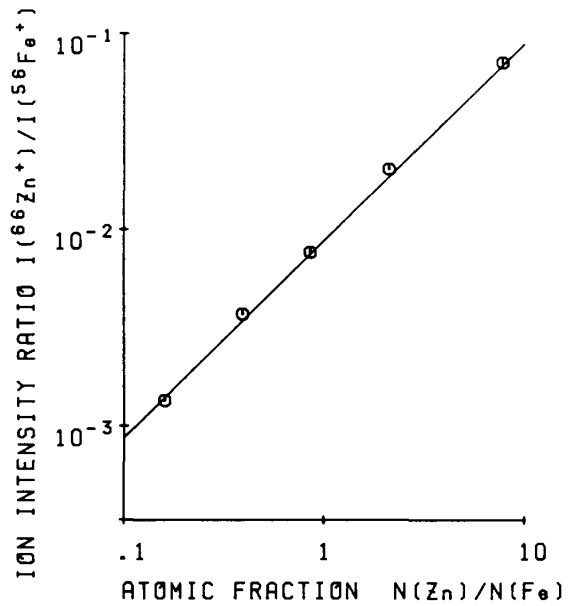


Fig. 1 Working curve of Fe-Zn by IMMA

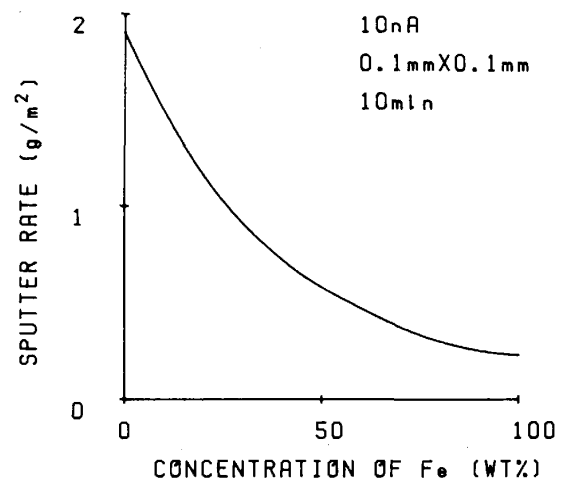


Fig. 2 Relation between Fe % and sputter rate under oxygen bombardment

を述べる。まず多元素くり返し(または同時)測定における*i*サイクル目の測定結果に検量線法を用いて合金濃度を換算し、次にその濃度における合金のスパッター速度 $D_i(\text{Fe})$ をFig. 2の関係から求める。前サイクルとの測定時間差 Δt_i の間にスパッターされる量は、積 $D_i(\text{Fe}) \cdot \Delta t_i$ にその測定における一次イオンの電流強度およびスパッター面積の補正を行なったものである。全目付量は表面から界面までこれを積算することにより次式で表わされる。

$$W = \sum_{i=1}^N D_i(\text{Fe}) \cdot \Delta t_i \cdot I_p / S \dots\dots\dots(2)$$

ここで*N*は界面における測定サイクル数である。以上はIMMA法について述べたが、ここでイオン電流強度およびスパッター面積の補正項を各測定において一定であると考えれば、GDSにおいても全く同様に(2)式が成立する。

5. 深さ方向の分解能について

5.1 IMMAにおける深さ方向分解能

IMMAにおける深さ方向分解能は、おもに一次イオンの種類、加速電圧、エレクトリックアパーチャーの大きさ等により決定される。一次イオンとしては酸素イオンが鉄鋼材料の分析に最も適していること¹⁾から、前述の通りおもに酸素を用いた。また加速電圧は装置の設計上20KeVに固定した。エレクトリックアパーチャーの全走査面積に占める割合は、小さくするほど良い深さ方向分解能が得られるが、その際生ずる二次イオン強度の減少は定量精度の低下を導く。このことを考慮し本実験では $1/4$ に固定した。

5.2 GDSにおける深さ方向分解能

当所で用いているGDSは、従来から鋼板表面1000°程度の表面層の深さ方向分析を目的としており、放電管内にFig. 3に示す補助電極を導入した改良型である⁶⁾。この補助電極を用いた補助放電および予備放電を併用した前処理放電方式により、鋼板表面の分析においては、極表面から立ち上がりの良好な深さ方向分析が可能である。この際の放電条件は4Torr・50mAにおいて、最も深さ方向分解能が優れていた。この条件を用いてめっき層の分析を行なった場合、めっきの厚みが厚くなるに従って、深さ方向分解能が低下した。そこでアノードパイプの内径や試料との間隔等のランプの構造および分析線、放電条件等の深さ方向分解能に及ぼす影響について調査した。その結果、アノードパイプの内径を3.5mm、試料との間隔を0.1mmとし、ガス圧は極表面を分析する場合は4Torr、めっき鋼板では3Torrとすることにより、深さ方向分解能が最も向上することが明らかとなった。Fig. 4に放電面の断面プロファイルを示す。バフ研磨した純Feを

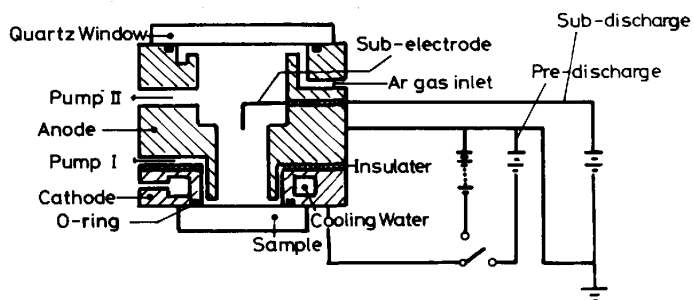


Fig. 3 Cross-section diagram of glow discharge source with subelectrode

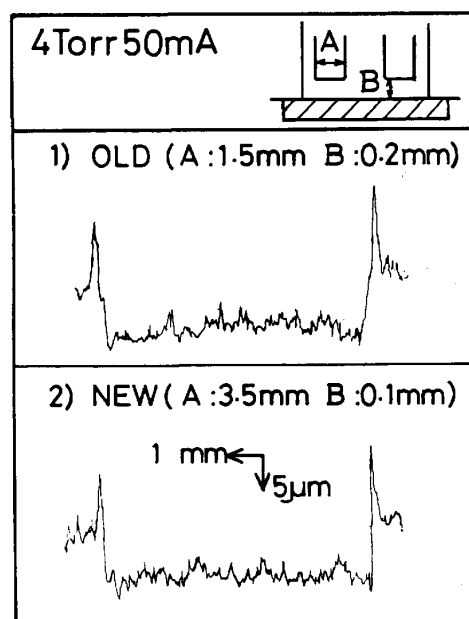


Fig. 4 Cross section of sputtered layer by GDS

30分間スパッターした後、粗度計を用いて測定した。従来法に比べてアノードパイプと同一径で深さ方向に均一にスパッターされていることが明らかである。さらに放電条件による粗度変化についても検討した結果、3 Torr-40mA とすることによって深さ方向の分解能が向上し、しかもスパッター速度が従来の3倍となり、より迅速となった。⁷⁾

6. 測定結果

Fig. 5 および 6 に、それぞれ IMMA および GDS による測定結果の一例を示す。試料は Fe-P/Zn-Ni および Fe-P/Zn-Fe 二層めっきの実験材である。従軸は合金元素の濃度、横軸は本法により求めた目付量で表示してある。全目付量は溶解法による化学分析結果と非常に良い一致を示した。化学分析法においては、めっき層全体の平均的情報しか得ることができないが、IMMA および GDS の結果にスパッター速度補正を行なう本法によれば、めっき層内の合金元素の濃度分布と全目付量を同時の定量できる。なお Fig. 5 における Zn-Ni においては、Fe-Zn と全く同様の方法を適応した。このように本法は Fe-Zn のみに限らず、その他の合金めっきにも適応しうるものである。

7. 結論

IMMA および GDS を用いてめっき層の分析手法を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1. 両手法とも検量線法を用いることにより、合金濃度の定量分析が可能となった。
2. 合金濃度変化に伴うスパッター速度を関数化することにより、両手法ともめっき目付量の定量化が可能となった。
3. GDS においては、ランプ構造、放電条件を変えることにより、従来よりも迅速でかつ深さ方向分解能の優れた測定が可能となった。

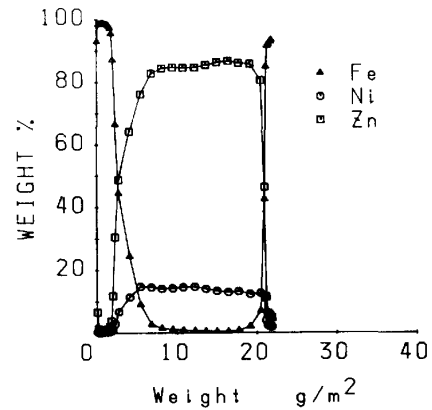


Fig. 5 In-depth quantitative analysis of Fe-P/Zn-Ni by IMMA

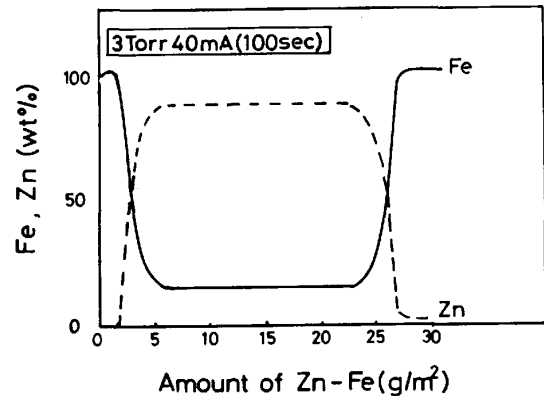


Fig. 6 In-depth quantitative analysis of Fe-P/Zn-Fe by GDS

参考文献

- 1). K. Tsunoyama, Y. Ohashi, T. Suzuki ; Japan. J. Appl. Phys. 13(1974)1683
- 2). 鈴木敏子, 角山浩三 鉄と鋼 62(1976)S260
- 3). 鈴木敏子, 角山浩三 鉄と鋼 70(1984)S294
- 4). 古主泰子, 大橋喜治 鉄と鋼 69(1983)S1052
- 5). 井上和之, 多加康訓, 颯田耕三 学振141委員会第34回研究会資料No.364(1982)
- 6). Y. Ohashi, Y. Yamamoto, K. Tsunoyama and H. Kishidaka ; Surf. Interface anal. ; 1, 2(1979)P53
- 7). 古主泰子, 岡野輝雄, 大橋喜治他 鉄と鋼 70(1984)S1046