

討28 グロー放電発光分光法および二次イオン質量分析法による合金めっき層の分析

新日本製鐵(株)第一技術研究所 鈴木堅市 西坂孝一 大坪孝至
名古屋製鉄所 辺見直樹 中島一二

1. 緒言

最近、自動車用高性能めっき鋼板としてZn系の合金めっき材が開発されているが、めっき層が複層でしかも各層が類似成分系になると従来の化学的、あるいは電気化学的手法では層別定量が困難であり、グロー放電分光法(GDS)や二次イオン質量分析法(SIMS)など、表面分析手法による定量法が開発されてきた。Znはイオン照射によるスパッタリングイールドがFeやNiに較べて大きいため、合金組成とスパッター速度、信号量の関係が単純でない。Zn-Fe合金めっき層の定量法として、大橋らはGDSを、また鈴木らはSIMSを用いていずれも検量線法による方法を報告している^{(1),(2)}。筆者らもGDSによる定量法としてマトリックス効果補正法ならびに光強度積分法を報告してきた^{(1),(4)}。GDSは操作性、迅速性に優れ、装置の保守も容易なところから、現場での管理分析機器として発展しつつある。一方SIMSは、GDSでは不可能な μm オーダーの局所分析装置としてめっき層のマイクロ解析に有用である。ここでは、Zn-Fe合金めっきを対象に、GDSの光強度積分法の問題点として考えられる放電条件とZn, Feの励起効率の関係、ならびにSIMSによるめっき層の定量化の検討結果を報告する。

2. 試料および装置

- 1) 供試料：単層めっき(10~90%Zn, 2~30g/m²)および二層めっき試料。
- 2) 装置：RSV社製2504型GDSおよびCAMECA社製IMS-3f型SIMS。

3. 実験

1) GDS：定電流、定電圧および定電力の三通りの放電モードでAr流量を変えて放電条件を変化させたときの発光挙動から、Zn-Feの組成と励起効率の比を求め、光強度積分法による定量の妥当性を検討した。

2) SIMS：一次イオンにO₂⁺およびN₂⁺を用いてZn-Fe合金組成と二次イオン強度ならびにスパッター速度を求め、めっき層の組成と厚みの定量化の方法を検討した。

4. 実験結果ならびに考察

1) 合金組成の影響

GDSおよびSIMSともにイオンスパッタリングを利用した分析法であるため、合金成分間のスパッター効率の差が大きいほど(ZnとFeとではZnの方が数倍以上大きい)スパッター層の組成および厚みへの換算が複雑になる。Fig.1およびFig.2はZn-Fe合金単層めっき材を使っ

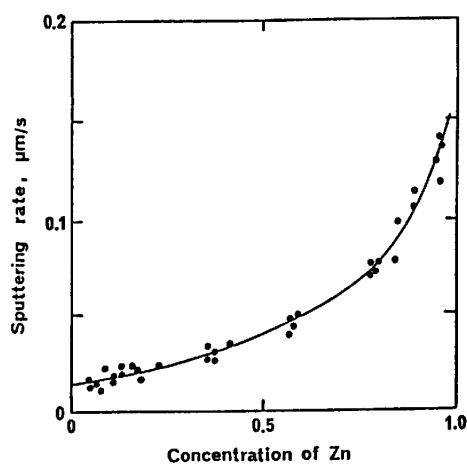


Fig.1 Relationship between concentration and sputtering rate(GDS).

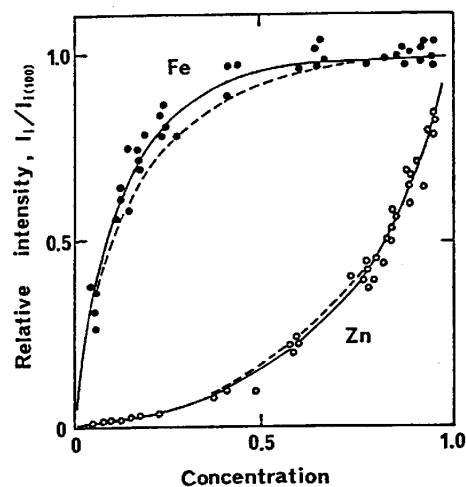


Fig.2 Relationship between concentration and relative intensity(GDS).

たGDSの実験結果である。Zn濃度が高くなるほどスパッター速度の増加率が大きくなり、これにともなってZnおよびFeの発光強度も同様な変化をする。この現象はSIMSにおいても本質的には変わらない。GDSにおける光強度積分法は、一定放電条件のもとではスパッター原子の励起効率が元素ごとに一定であるという仮定、すなわち、光強度の積分値からスパッター原子の重量が直接求められるとしたものである。Zn-Fe合金二層めっき材の全めっき層のスパッターした際の発光量(光強度積分値)と化学分析によって求めためっき量との間に良好な比例関係が得られている (Fig. 3)。

2) GDSの放電条件とZn, Feの相対励起効率

ZnおよびFeの発光量は、放電管へのAr流量を多く(定電流、定電力モードでは低電圧側に、定電圧モードでは高電流側に)するほど増加する (Fig. 4)。このときのZnとFeの発光量の比(相対励起効率)は定電圧モードでは一定であるのに対して、定電流および定電力モードでは電圧依存性の傾向がみられる。実際に一定Ar流量のもとでZn-Fe合金二層めっき材の分析を行なうと、上層(Feリッチ)と下層(Znリッチ)とで組成が異なるため放電条件の変化がみられる。光強度積分法によるめっき層の定量では、ZnとFeの全発光量を上層と下層に分配し、上・下層同一の係数を使って重量に換算して層別組成を求めるため、相対励起効率に対する放電条件依存性のない定電圧放電モードが適している。

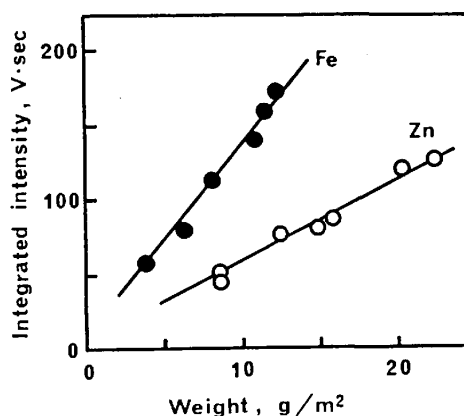


Fig. 3 Relationship between GDS intensity and chemical analysis.

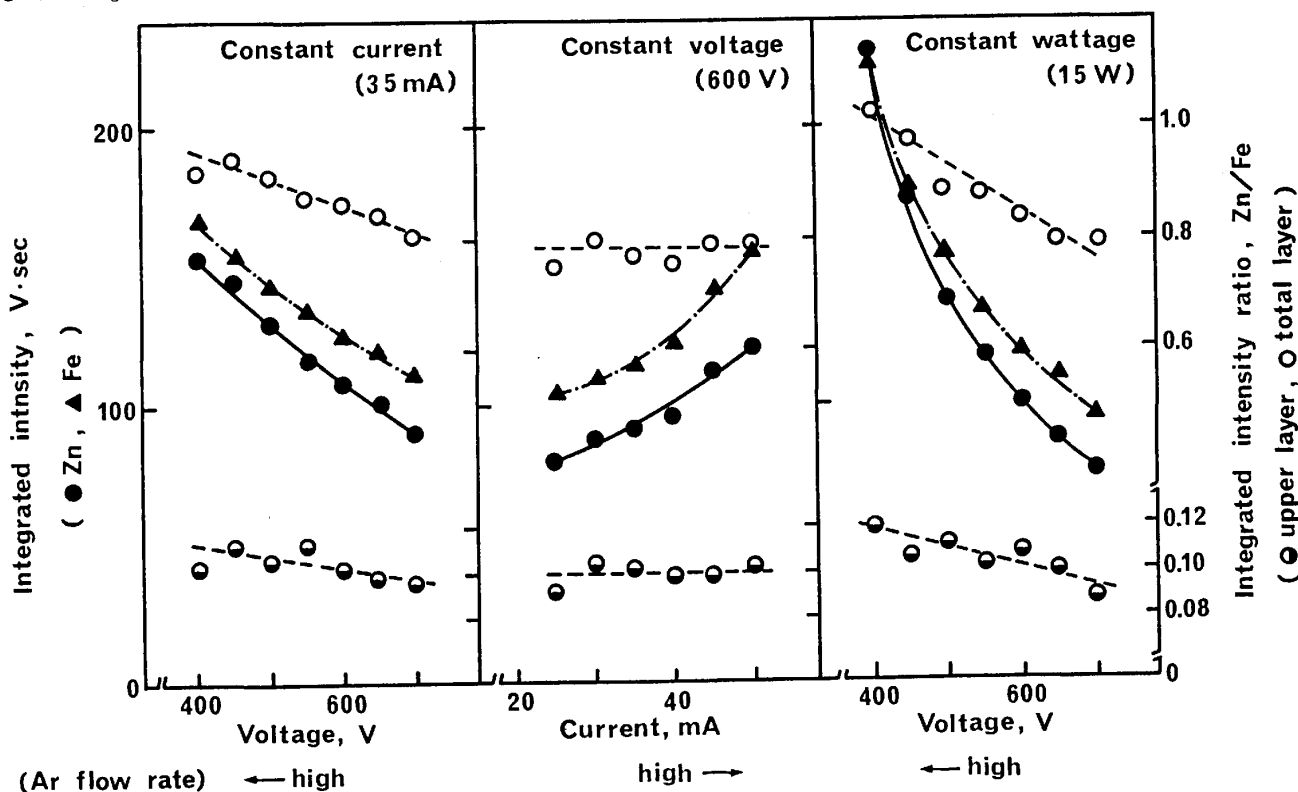


Fig. 4 Relationship discharge conditions and integrated intensity of Zn and Fe / integrated intensity ratio (GDS).

3) Zn-Fe合金めっき組成と二次イオン強度
鈴木ら⁽²⁾によると、Zn-Feの合金の濃度比と二次イオン強度比は直線関係(両対数目盛で45°の直線上)にある。しかし筆者らの実験結果では、鈴木らと同様にO₂⁺照射でも濃度比1付近を境に、濃度比と二次イオン強度比の関係は異なった勾配を示した(Fig.5)。SIMSにおける二次イオン強度は、試料中や試料室の残留酸素の影響が大きい、両方の実験の間でこれらの条件が異なるためと考えられる。

4) スパッター速度と二次イオンイールド

Zn-Fe合金単層めっき材の実験結果を、合金のスパッター速度と単位重量当りの二次イオン量(積分値)で整理したのがFig.6であり、Feは逆比例の関係を示した。この理由として

(i) スパッター中の試料単位重量当りの残留ガス中O₂の吸着量が、スパッター速度が速いほど少なく、O₂欠乏状態になっている。

(ii) スパッター速度が速いほど試料中に注入されて残留する一次イオンのO₂量が少なく、欠乏状態になっている。

などが考えられる。SIMSでは、二次イオンイールドの酸素分圧(試料室残留ガス)依存性が大きく、しかも元素によって影響の度合や飽和する圧力が異なることが一般に知られている。今回の実験条件は、Feの二次イオンイールドに対するO₂の影響が非常に大きい状態にあることが推定される。このような条件のもとでは十分な定量精度が期待できないため、試料室へのO₂の導入等の工夫が必要である。

5) 一次イオンにN₂⁺を使用した場合

一次イオンにN₂⁺を使用した際は、一次イオンからのO₂の注入は殆んど考えなくてよいので、残留ガス中のO₂分圧のみが二次イオンイールドに影響する。したがってO₂⁺一次イオンの場合に比較して試料の表面付近ではさらにO₂欠乏状態になっており、場合によってはO₂の影響が非常に小さいことが予想される。しかし結果はFig.5およびFig.6とほぼ同様であり、わずかにFig.6に示すZnが、Feとは逆に右上りの傾向がみられた。

一時イオンにN₂⁺を用いて、試料中に注入されたN₂の二次イオン¹⁴N⁺をモニタすると、スパッター速度

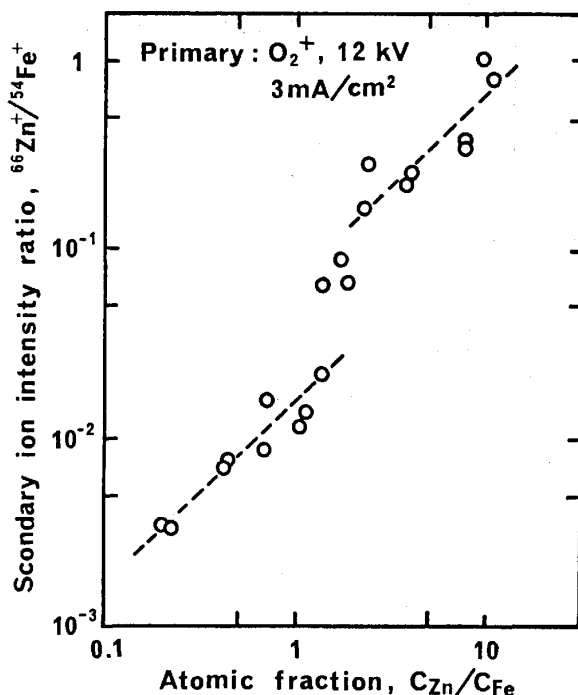


Fig.5 Relationship between atomic fraction and secondary ion intensity ratio (SIMS).

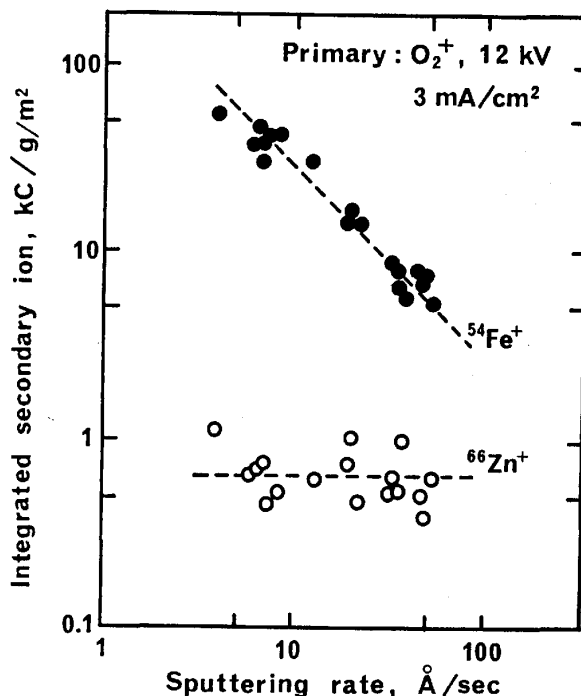


Fig.6 Relationship between sputtering rate and integrated secondary ion intensity per unit weight (SIMS).

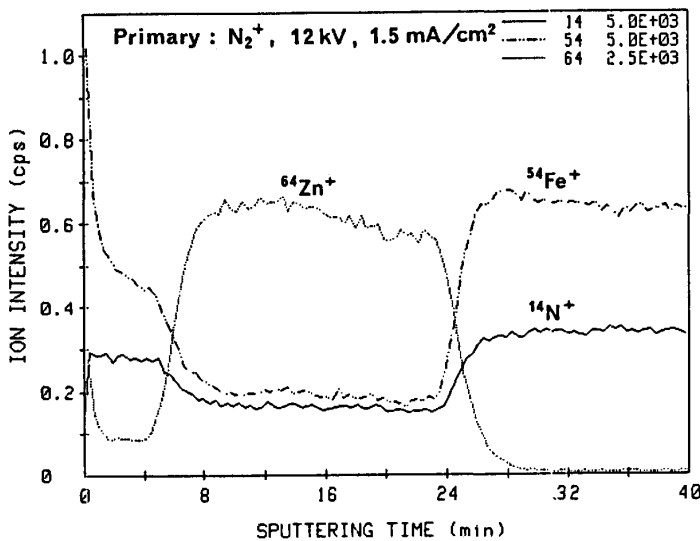


Fig. 7 In-depth profile of Zn-Fe double layers alloy plating (SIMS).

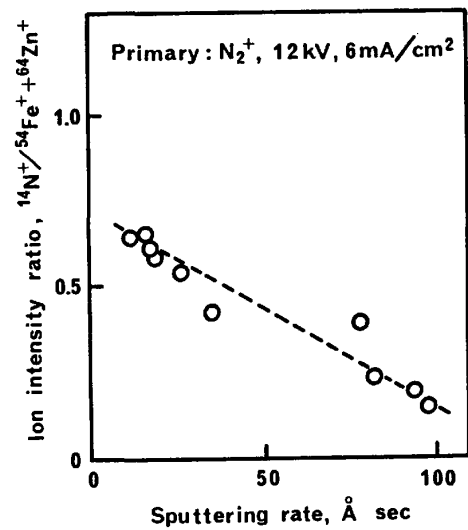


Fig. 8 Relationship between sputtering rate and $^{14}\text{N}^+$ intensity ratio (SIMS).

によってその強度が変化する。Fig. 7 に示す Zn - Fe 合金二層めっき材のデプスプロファイルで、スパッター速度の速い下層めっき部 (Zn リッチ) で $^{14}\text{N}^+$ 強度が小さくなっている。Fig. 8 は、単層めっき材の実験結果から、注入された N_2 の相対二次イオン強度 ($^{14}\text{N}^+ / ^{54}\text{Fe}^+ + ^{64}\text{Zn}^+$) をスパッター速度で整理した結果である。データが少なくばらつきもみられるが、注入された N_2 の二次イオンイールドのスパッター速度依存性がなければ、 N_2 の二次イオン強度をモニタすることによってめっき層のスパッター速度を求めることが可能といえる。また、スパッター速度が明らかになれば、スパッター速度と組成、あるいは単位重量当りの二次イオン量の関係をあらかじめ求めておくことによって、めっき層の定量も可能になる。

4. 結言

GDS および SIMS による Zn - Fe 合金めっき層の定量化のための諸現象を検討し、以下の結論を得た。

- 1) GDS における Zn と Fe の相対励起効率は、放電電圧依存性がみられる。
- 2) したがって、GDS の光強度積分法によるめっき層の定量にあたっては、定電圧放電法が正確な結果が期待できる。
- 3) 今回の SIMS 測定条件のもとでは、とくに Fe の二次イオンイールドのスパッター速度依存性が大きく、めっき組成と二次イオン強度の関係が複雑になる。また、GDS における光強度積分法のように、二次イオン強度積分法によるめっき層の定量は困難である。
- 4) SIMS の一次イオンに N_2^+ を使用し、注入された N_2 の二次イオン強度をモニタすることによって、めっき層のスパッター速度の推定が可能となり、組成への換算も期待できる。

参考文献

- (1) 古主, 大橋: 鉄と鋼, 69 (1983) S1052
- (2) 鈴木, 角山: 鉄と鋼, 70 (1984) S294
- (3) 鈴木, 西坂, 大坪: 鉄と鋼, 70 (1984) S295
- (4) 辺見, 中島, 鈴木, 大坪: 鉄と鋼, 70 (1984) S296