

© 1986 ISIJ

グロー放電発光分光法による合金めつき被膜の分析

論文

松本 義朗*・藤野 允克*²・土屋 伸一*³

Analysis of Alloy Electroplated Film by Glow Discharge Spectrometry

Yoshiro MATSUMOTO, Nobukatsu FUJINO and Shinichi TSUCHIYA

Synopsis:

Glow discharge spectrometry (GDS) was used to analyze Fe-Zn and Ni-Zn alloy films. In the analysis of the Fe-Zn alloy film, composition and coating weight of the alloy film were accurately determined from the relationship between the normalized Fe intensity ratio, $I_{Fe}/(I_{Fe}+I_{Zn})$, and Fe% and that between the sputtering rate, q_{Fe-Zn} , and Fe%. The region of low wattage discharge in the abnormal glow discharge, in which high depth resolution was obtained, was used for the experiments. This method was also applied to the analysis of Ni-Zn alloy film. In addition, depth-direction analysis of the Fe-Zn alloy film was investigated.

1. 緒 言

グロー放電発光分光分析法¹⁾は気体放電²⁾における異常グロー放電領域のスパッタリング現象³⁾⁴⁾を応用した一種の原子スペクトル分析法⁵⁾である。極めて安定な放電が得られる⁶⁾、広い濃度範囲の分析が可能⁷⁾、表面および深さ方向の分析が可能^{8)~12)}、かつ AES, XPS, SIMS の表面分析法に比較し、スパッタリング速度が早く迅速に表面分析ができる、などの特徴を有している。

これまでに、固体表面分析、深さ方向の表面分析、非鉄金属^{6)7)13)~16)}および鉄鋼^{17)~19)}の組成分析などに適用され、めつき被膜の分析にも 2, 3 の試みがなされている^{9)20)~24)}。しかし、単一金属でない合金によるめつき被膜の分析の課題には、基本的なスパッタリング速度と合金組成の関係、選択スパッタリング、合金相の影響の解明、実用的な付着量と組成の定量などが挙げられる。著者らは実用面での合金めつき被膜の、主に平均的な付着量と組成の定量の検討を行つたので、この結果を述べる。

2. 実験方法

グロー放電発光分光分析装置には、セイコー電子工業製の SGS-1900 型を用いた。また、分光器にはポリク

ロメーターとモノクロメーターを用いた。分光器内はポリクロメーターでは真空状態 (5×10^{-3} Torr)、モノクロメーターでは N_2 ガス雰囲気とした。めつき被膜の分析はポリクロメーターによつた。モノクロメーターは Fe, Zn などの発光線の特徴の調査に用いた。実験は 1 個のグローランプを 2 種類の分光器に付け換えるシステムで行つた。グローランプは Fig. 1 の陽極と試料(陰極)の間に電極を備えるフローティングアノードタイプ²⁵⁾のものである。アルゴンガスは放電の安定性から高純度のものが要求され、Ar 99.9995% のものを用いた。データ処理は DEC 社の PDP 11/23 計算機によつた。実験試料には硫酸鉄(II)、硫酸亜鉛で調製しためつき浴によりビーカー中で冷延鋼板(厚さ 0.8 mm) および銅板(厚さ 0.5 mm) に電気めつきした Fe-Zn 合金めつ

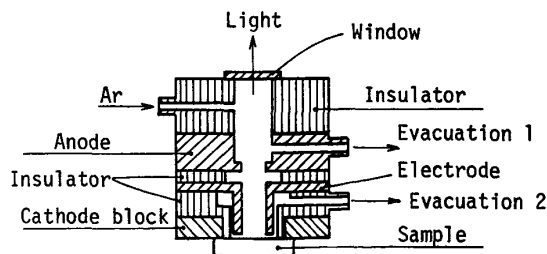


Fig. 1. Cross section diagram of the glow discharge source.

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 7 月 3 日受付 (Received July 3, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

きを用いた。また、Ni-Zn合金めつき鋼板も一部実験に用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 分析条件

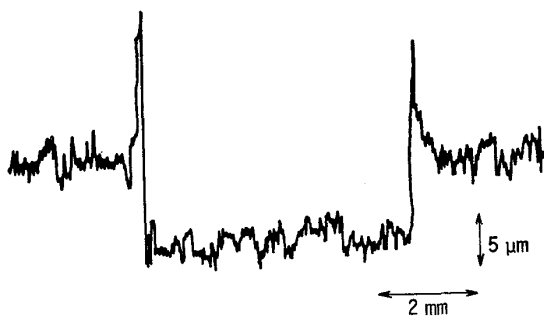
グロー放電発光分光分析の分析条件のパラメーター⁴⁾としては、放電電圧、放電電流、Arガス圧力(ガス密度)、電極(陽極)の内径¹⁴⁾、電極の構造¹¹⁾¹⁶⁾、分析線の波長²⁶⁾などが挙げられる。これらの条件はスパッタリング速度、光強度、表面分析での分解能などの要因となる。

Fe-Zn合金めつき被膜の分析も一種の表面分析であり、優れた分解能で分析できることが要求される²⁰⁾²⁶⁾。

分解能は深さ方向プロフィールのめつき被膜と鋼板部との境界²⁰⁾、および2層めつきの場合の上層と下層の境界のシャープさで定義することができる。この分解能には単に、グロー放電の放電条件だけでなく、試料表面の粗さ、合金相の結晶方位の差なども影響を与える²⁷⁾。本実験では電極内径、放電電流(定電流モード)、Arガス圧力について比較実験を行い、分解能の良い条件としてTable 1のものを選択した。本実験では、電流20mA(一定)、Ar圧力4Torrの条件で、 $\phi 4, 5, 6, 7, 8$ mmの電極について分解能を調べ、 $\phi 6$ mmで最も優れた深さ方向の分解能が得られたため、 $\phi 6$ mmの電極を用いた。この条件での分解能(平坦度)を粗さ計により調べた。Fig. 2のように平坦なプロフィールが得られている。次に、グロー放電の特性の一つである電圧-電流特性をFe, Znについて調べた。その結果をFig. 3に示

Table 1. Glow discharge conditions.

Ar gas pressure	4 Torr
Current	20 mA Constant current mode
Electrode	Cu $\phi 6$ mm



Sample: Fe-Zn alloy electroplated steel sheet (Fe: 22.1% coating weight: 45.2 g/m²) Sputtering time: 240 s

Fig. 2. Profile of sputtered crater.

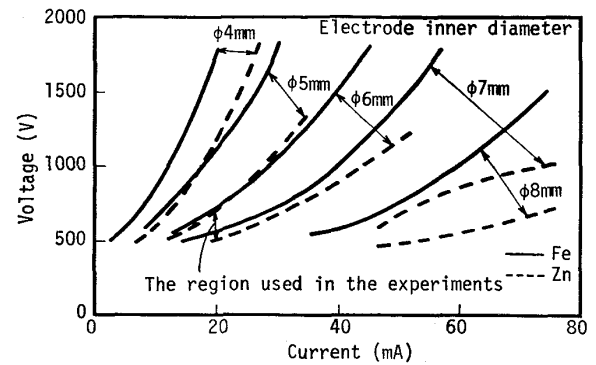


Fig. 3. Voltage-current characteristics for iron and zinc at various inner diameters of the electrode. Ar pressure is 4 Torr.

す。これまでにも電圧-電流特性は示されているが、本実験では電極内径をパラメーターにしている。なお、図示はしないが、横軸を電流値/電極内径の面積(電流密度)で整理するといずれの電極内径のものもおおむね同じ電圧-電流密度曲線となる。Fig. 3に実験に用いた領域を示す。グロー放電の電圧-電流特性では電流の上昇とともに正常グロー放電域、異常グロー放電域、さらにアーク放電域と変化する⁴⁾。異常グロー放電域では電流の増加とともに電圧の上昇を示すが、Fig. 3においては、 $\phi 6$ mm電極の場合、Zn試料でみるとアーク放電域に近い50mA-1200V付近が高電力側となり、実験に用いた正常グロー放電域に近い20mA-500V付近が

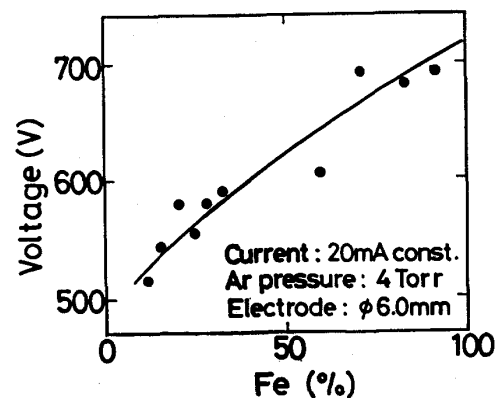


Fig. 4. Relationship between discharge voltage and the composition of the Fe-Zn alloy film.

Table 2. Analytical lines.

Element	Wavelength (nm)	Excitation energy (eV)	Sensitivity*
Fe	371.994	I 3.33	U_1
Zn	334.502	I 7.78	U_2
Cu	327.396	I 3.78	U_1
Ni	341.477	I 3.65	U_1

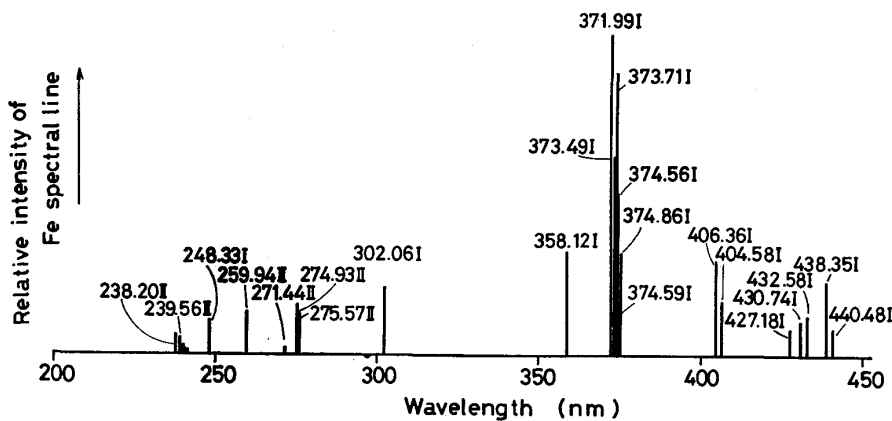
* For the neutral atom, the most sensitive line is indicated by U_1 , and other lines by U_2, U_3 , etc., in order of decreasing sensitivity.²⁸⁾

低電力側であり、スパッタリング速度も高電圧側に比べて遅い。すなわち、実験に用いた放電条件は表面分析に適した比較的、スパッタリング速度が遅い¹⁰⁾、異常グロー放電域の低電力側の条件であることがわかる。また、Fig. 4 に 20 mA 一定 (Ar 圧力, 4 Torr) での Fe-Zn 合金めつき被膜の Fe% と放電電圧の関係を示すが Fe% が高いほど、電圧値は高い。なお、電圧の上昇の影響について、定電流モードで、Ar 圧力を変化させることにより調べたが、定性的には、電圧が上昇 (Ar 圧力が低下) するとスパッタリング速度および Fe, Zn の光強度は上昇し、 $I_{Fe}/(I_{Fe}+I_{Zn})$ の光強度比は概して、大きく変動しなかつた。

用いた分析線²⁸⁾を Table 2 に示す。Ni の分析線は以下に示す Ni-Zn 合金めつき被膜の分析に用いた。グロー放電におけるスペクトル線の特性を調べた例として Fe の結果を Fig. 5 に示す。試料に冷延鋼板を用い、代表的なスペクトル線の強度をモノクロメーターで測定した。中性原子線の発光強度は概して、1 価のイオン線より強く、用いた FeI 371.994 nm のスペクトル線は発光強度の強いものである²⁹⁾ことが、この実験からもわかる。また、Fig. 5 の縦軸はスペクトル線強度で表示しているが、調査した各波長位置におけるスペクトル線のバックグラウンド強度は、ほとんど等しく、各スペクトル線のスペクトル線強度とバックグラウンド強度との比をも表している。

3.2 定量方法

グロー放電発光分光分析のデータは深さ方向のプロフィールで得られるが、その時の解析は Fig. 6 のように行つた。Fe-Zn 合金 2 層めつきの場合について示す。プロフィール図は、光強度比 (Fe の強度比)-スパッタリング時間の関係である。上層部、下層部における (単位時間あたりの) 光強度比 I_1, I_2 およびスパッタリング時間 t_1, t_2 をそれぞれプロフィール図から求め、あらかじめ検量線として作成した光強度比-Fe%, スパッタリング速度-Fe% の関係から、上層、下層の付着量、組成を定量する。定量にあつては、まず上層部について、試料の光強度比と検量線である光強度-Fe% の関係とから Fe% を求め、その Fe% とスパッタリング時間を用い、もう一つの検量線であるスパッタリング速度-Fe% の関係から付着量を求める。この定量を、下層部についても同様に行う。光強度比、スパッタリング時間の算出は Fig. 7 のように行つた。基準化試料には、(a)の下地が銅板のもの、(b)の下地が鋼板のものを用いた。めつき被膜の組成は(a)は Fe 高濃度、(b)は Fe 高濃度および Zn 高濃度である。(c)は 2 層めつきのものであり、上層 Fe 高濃度、下層 Zn 高濃度のものを作製した。銅板上にめつきした Fe 高濃度の基準化試料では、めつき部のスパッタリングが完了した部分で Fe の光強度比は実質上ゼロ (バックグラウンド強度) となる。めつき部に相当する光強度比が I_1 である。そ



Current, 20 mA const. : Ar pressure, 4 Torr : Inner diameter of electrode, 6 mm
Fig. 5. Intensities of Fe spectral lines.

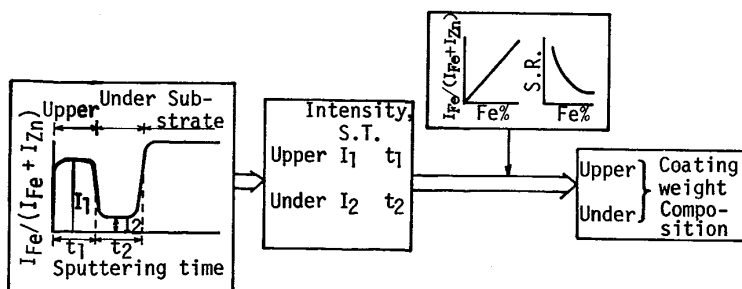


Fig. 6. Flow chart of the analysis of Fe-Zn alloy film.

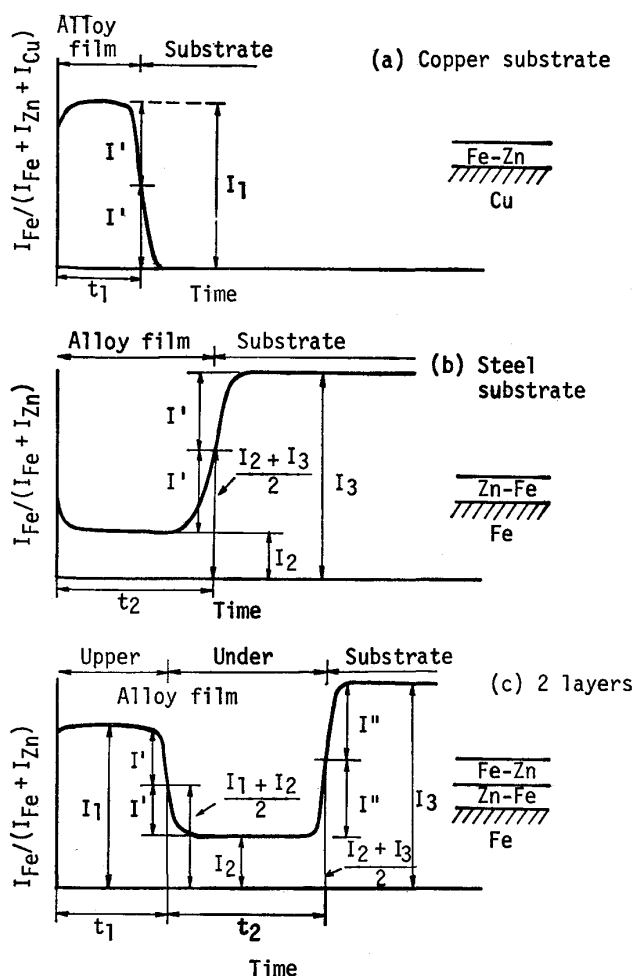


Fig. 7. Definition of measurement values from intensity-time profiles.

の光強度比の半分に相当する部分になるまでの経過時間をスパッタリング時間 t_1 とする。鋼板にめつきしたものはめつき部に相当する光強度比が I_2 で、下地部の光強度比 I_3 の和の半分に相当するまでの経過時間をスパッタリング時間 t_2 とする。2層めつきでは、上層めつき部および下層めつき部に相当する光強度比が、それぞれ I_1, I_2 である。スパッタリング時間は、上層部は光強度比が、上層部の光強度比 I_1 と下層部の光強度比 I_2 の和の半分となるまでの時間 t_1 、下層部は、時間 t_1 後光強度比が下層部の光強度比 I_2 と下地鋼板の光強度比 I_3 の和の半分となるまでの時間 t_2 である。光強度比 I_1, I_2, I_3 については測定した Fe および Zn の光強度 I_{Fe}, I_{Zn} に対し、 $I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn})$ で定義される光強度比¹²⁾²¹⁾を用いた。銅板にめつきしたものでは $I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn} + I_{Cu})$ で光強度比-時間の関係で測定しているが、めつき層での I_{Cu} は実質上ゼロになるため、以下のデータの整理においては $I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn})$ で行った。このときの測定されるプロフィールデータは、2s 間隔で

0.5 s, 光強度比の積分測定をしたものについて、 $I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn})$ -スパッタリング時間の関係でデータ処理している。

3.3 光強度比およびスパッタリング速度

$I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn})$ -Fe%, およびスパッタリング速度-Fe% の関係を調べた。これらの結果はこれまでに得られたもの²¹⁾と同様な結果となった。2層めつきの Zn 高濃度な下層部, Fe 高濃度な上層部に相当する Fe% の単層めつきの基準化試料を用いた。それぞれの結果を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。スパッタリング速度は Fe% が多いものほど、小さい。Ar イオンによる純金

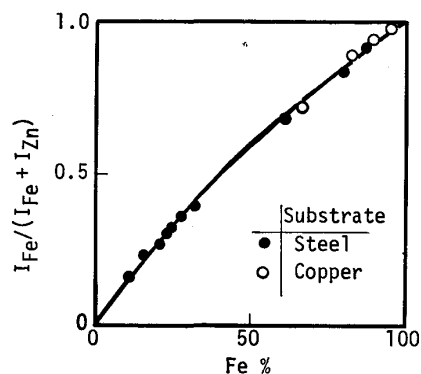


Fig. 8. Relationship between the normalized Fe intensity and the Fe weight percentage for the Fe-Zn alloy film.

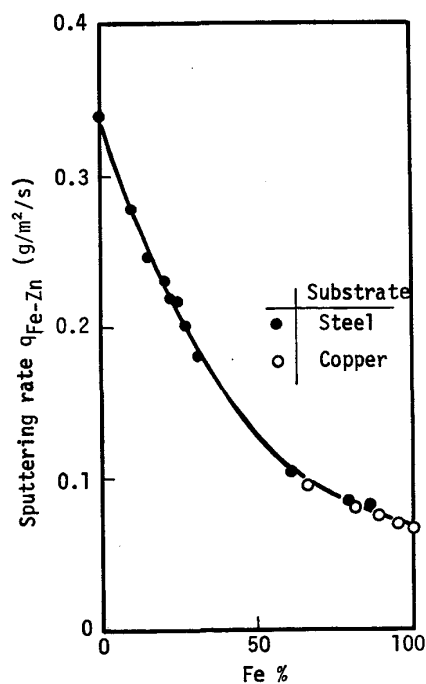


Fig. 9. Relationship between the sputtering rate and the Fe weight percentage for the Fe-Zn alloy film.

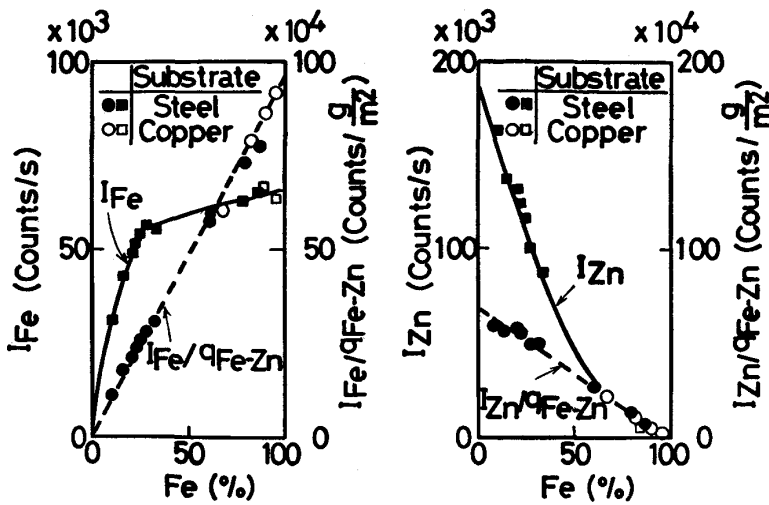


Fig. 10. Influence of the sputtering rate on the intensity-composition curves for Fe and Zn lines.

属のスputタリング速度(収率)⁴⁾については、原子番号による周期性があり、FeよりもZnの方が大きい。合金のスputタリング速度の機構は選択スputタリング¹³⁾も含め、未知な点が多い³⁾が、Fe-Zn合金では純金属でスputタリング速度の小さいFeが多く含有されるほど、その合金組成でのスputタリング速度は小さくなり、これまでに報告されている傾向¹⁶⁾と一致する。また、スputタリング速度には酸化層¹⁸⁾、合金相の結晶方位の差¹⁴⁾、めつき粒の大きさ²⁹⁾、試料表面の形状の差による入射角の差³⁰⁾などの影響が考えられるが、本実験ではスputタリング速度とFe%には良い相関があり、試料の履歴が同じであるため、試料間でのこれらの影響の差は小さいものと考えられる。

Fig. 8の $I_{Fe}/(I_{Fe}+I_{Zn})$ とFe%の関係をもとに I_{Fe} および I_{Zn} の強度とFe%の関係で整理するとFig. 10の実線のものとなる。 I_{Fe} は上に凸の曲線となり I_{Zn} は下に凸の曲線となっている。この光強度の組成およびスputタリング速度との関係を述べる。スputタリング量を表すものとしては陰極金属表面から放出する原子の個数が放電ガスの陽イオン1個について何個の割合になるかを飛散原子のスputタ率と称している⁴⁾。また、深さ方向分析では単位時間あたりにスputタリングされる厚さ、あるいは重量が用いられ、スputタリング速度と称している。スputタリング速度の測定は単位時間あたりにスputタリングされた量を重量測定⁴⁾あるいは粗さ測定¹³⁾により行い算出されている。

本報で対象としためつき被膜ではめつき被膜の厚さ(付着量)が既知であるため、めつき被膜部のスputタリング時間とからめつき層のスputタリング速度を算出した。また、スputタリング速度は単位時間のスputタリング厚さ(例えば $\mu\text{m}/\text{min}$ ⁸⁾)、あるいはグロー放電

に用いられた内径が一定の電極における単位時間のスputタリング重量(例えば mg/min ¹⁵⁾)あるいは単位時間、単位電流の換算スputタリング量(例えば $\mu\text{g}/\text{min}/\text{mA}$ ⁴⁾)で表される。本報では、めつき鋼板のめつき層が通常、単位面積あたりの付着量で表されるため、スputタリング速度を単位時間、単位面積あたりの重量($\text{g}/\text{cm}^2/\text{s}$)で表した。

次に光強度とスputタリング速度との関係を述べる。光強度³¹⁾がスputタリングされプラズマに導入される原子の数に比例する⁷⁾と仮定する。この関係をFe-Zn合金めつき層に適用すると次の式が得られる。ただし、選択スputタリングはないものとする。

$$I_{Fe} = a \cdot W_{Fe} \cdot q_{Fe-Zn} = a \cdot q_{Fe} \dots\dots\dots (1)$$

$$I_{Zn} = b \cdot W_{Zn} \cdot q_{Fe-Zn} = b \cdot q_{Zn} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

- I_{Fe}, I_{Zn} : 単位時間あたりのFeおよびZnの光強度
- q_{Fe-Zn} : Fe-Zn合金めつき層のスputタリング速度
- q_{Fe}, q_{Zn} : Fe-Zn合金めつき層のFe, Znそれぞれのスputタリング速度
- W_{Fe}, W_{Zn} : 試料スputタリング層のFeおよびZnの組成

a, b : 定数、(なおスputタリングは連続して起こるが、光強度の測定は2s間隔で0.5s測定であるため測定される光強度との関係は係数 a, b で補正される)

(1)および(2)式は

$$I_{Fe}/q_{Fe-Zn} = a \cdot W_{Fe} \dots\dots\dots (3)$$

$$I_{Zn}/q_{Fe-Zn} = b \cdot W_{Zn} \dots\dots\dots (4)$$

とそれぞれ変形できる。Fig. 10において、この関係式とFig. 9のスputタリング速度と組成の関係を用いて結果を整理すると破線の直線関係¹⁵⁾が得られる。測定さ

れる Fe および Zn の光強度は試料部の組成とスパッタリング速度の積に比例すること、すなわち、スパッタリングされた原子の数に比例することがわかる。また、めつき層の原子に対する積分光強度、 I_{Fe}^{total} 、 I_{Zn}^{total} はスパッタリング時間について積分し、

$$I_{Fe}^{total} = \int_{T_1}^{T_2} I_{Fe} \cdot dt = a \int_{T_1}^{T_2} q_{Fe} dt = a \cdot (\rho t)_{Fe} \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$I_{Zn}^{total} = \int_{T_1}^{T_2} I_{Zn} \cdot dt = b \int_{T_1}^{T_2} q_{Zn} dt = b \cdot (\rho t)_{Zn} \quad \dots \dots \dots (6)$$

となる。これらの式はこれまでに得られたもの¹³⁾²³⁾と同じ意味をもつ。ここで、 I_{Fe}^{total} 、 I_{Zn}^{total} はめつき層スパッタリング区間 (時間、 $T_1 \sim T_2$) における積分光強度、

$(\rho t)_{Fe}$ 、 $(\rho t)_{Zn}$ は Fe-Zn 合金めつき層の Fe および Zn の単位面積あたりの付着量である。この関係を表す実験結果は Fig. 11 および Fig. 12 に示される。この関係を用いた定量も試みられている²³⁾。

また、本実験に用いた光強度比は

$$\frac{I_{Fe}}{I_{Fe} + I_{Zn}} = \frac{a \cdot W_{Fe}}{(a-b) \cdot W_{Fe} + b} \quad \dots \dots \dots (7)$$

となり、 $I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn})$ は組成 (めつき層の Fe 濃度) の関数となる。係数 a と b が等しいときは $I_{Fe}/(I_{Fe} + I_{Zn}) = W_{Fe}$ となる。本実験では $a = 1.5b$ であつた。

また、Ni-Zn 合金めつき鋼板における $I_{Ni}/(I_{Ni} + I_{Zn})$ と Ni% の関係およびスパッタリング速度と Ni% の関係をそれぞれ、Fig. 13 および Fig. 14 に示す。このときの放電条件は Ni-Zn 合金めつき被膜でも Table 1 の条件で比較的良い分解能が得られたため、この条件によつた。実験に用いた Ni% の範囲は狭いが、Fe-Zn 合金めつき被膜の場合と同様な結果が得られている。

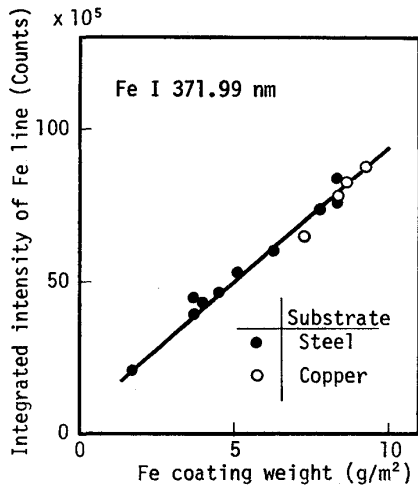


Fig. 11. Relationship between the integrated intensity of Fe line and the Fe coating weight per unit area.

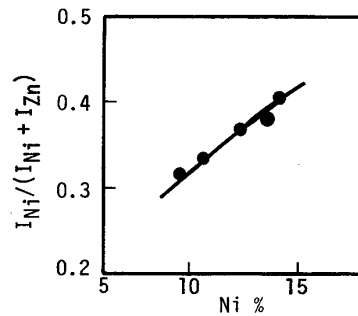


Fig. 13. Relationship between the normalized Ni intensity and the Ni weight percentage for Ni-Zn alloy film.

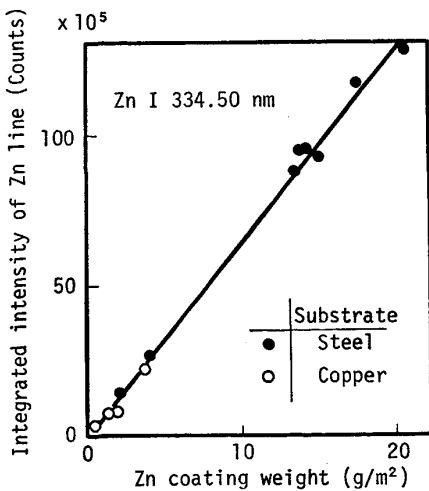


Fig. 12. Relationship between the integrated intensity of Zn line and the Zn coating weight per unit area.

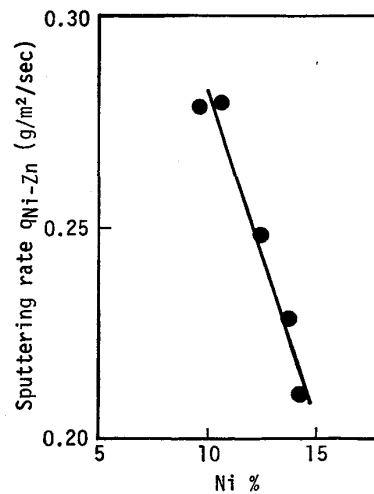
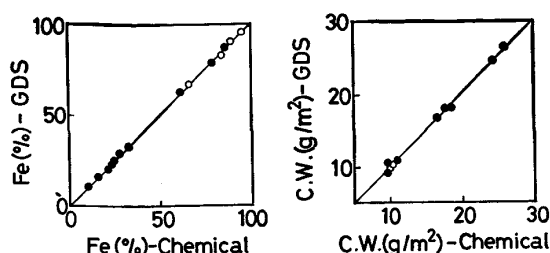


Fig. 14. Relationship between the sputtering rate and the Ni weight percentage for Ni-Zn alloy film.



C. W. : Coating weight

Fig. 15. Analytical results of Fe weight percent and coating weight of Fe-Zn alloy film. Solid and open circles are for steel and copper substrate, respectively.

3.4 分析の正確さ

Fe-Zn 単層めつき被膜のグロー放電発光分光分析による定量値と化学分析値の比較を Fig. 15 に示す。また、このときの正確さ $\sigma_d (= \sqrt{\sum d^2 / (n-1)})$, d : グロー放電発光分光分析値-化学分析値, n : 試料数) は付着量, Fe% について, それぞれ 0.31 g/m² および 0.96% と良好な結果が得られた。なお, (5), (6)式および Fig. 11, Fig. 12 に基づく分析値の正確さも, それぞれ 0.40 g/m² および 1.10% と良好な結果が得られた。

次に, Fe-Zn 2層めつき被膜のグロー放電発光分光分析値による組成の分析値を蛍光X線による分析値と比較した。2層めつき被膜での化学分析では上層と下層の平均的な分析値となるため, 被膜成分の蛍光X線強度の臨界厚さが小さい軟X線を用いた蛍光X線³²⁾による分析値と比較した。比較分析方法を Fig. 16 に示す。蛍光X線分析装置には理学電機工業製の逐次型の IKF-4 型のものを用いた。Cr 管球, 50 kV-50 mA の励起条件で ZnL_α 線 ($\lambda=12.254 \text{ \AA}$) の強度を 100s 測定した。まず, グロー放電発光分光分析により, 深さ方向分析の

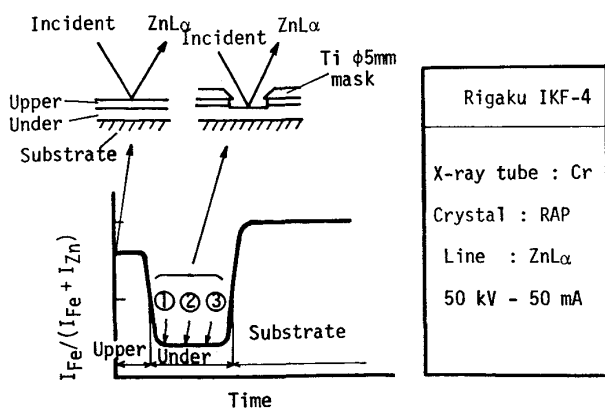


Fig. 16. Schematic diagram of the procedures of X-ray fluorescence analysis for each layer of Fe-Zn alloy double layers film.

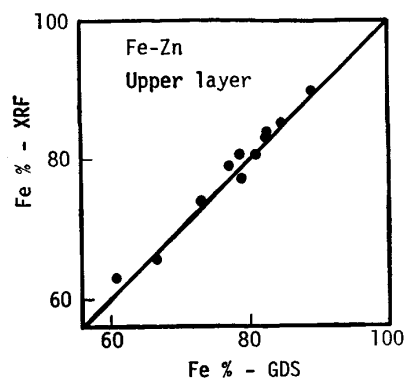


Fig. 17. Comparison of Fe percentage of upper layer film obtained by GDS and X-ray fluorescence analysis method for Fe-Zn alloy film composed of different compositional two layers.

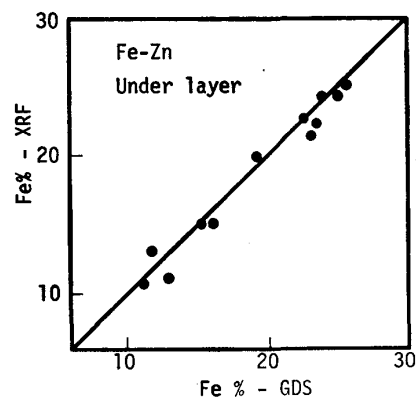


Fig. 18. Comparison of Fe percent of under layer film obtained by GDS and X-ray fluorescence analysis method for Fe-Zn alloy film composed of different compositional two layers.

$I_{Fe} / (I_{Fe} + I_{Zn})$ とスパッタリング時間との関係を調べる。次に, 最初に行つた放電部の隣接する部分で深さ方向分析プロフィールから求めた下層部に相当するスパッタリング時間までスパッタリングし, その部分の蛍光X線分析を行う。このときの試料マスクには, グロー放電に使つた電極の内径 $\phi 6 \text{ mm}$ より小さい $\phi 5 \text{ mm}$ の Ti のマスクを用いた。この方法による下層部の蛍光X線分析は, スパッタリング時間を深さ方向に3箇所選択し, 3放電3箇所における分析値を算術平均した。上層部の蛍光X線分析は未放電の試料により, 試料の大きさも通常の蛍光X線分析におけるものと同じ程度とし, $\phi 30 \text{ mm}$ の Ti のマスクで測定した。これらの結果を上層部と下層部について, Fig. 17 および Fig. 18 にそれぞれ示す。グロー放電発光分光分析値と蛍光X線による組成の分析値はよく一致していることがわかる。

3.5 深さ方向分析

深さ方向のプロフィールは Fig. 6 の光強度比とスパ

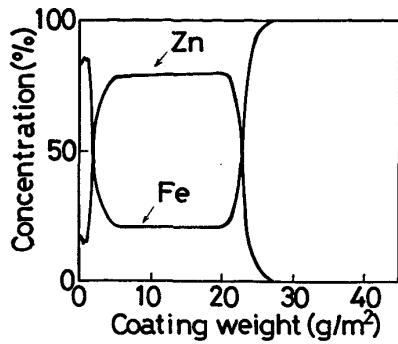


Fig. 19. Depth profile analysis of Fe-Zn alloy composed of different compositional two layers.

スパッタリング時間の関係を組成と付着量に換算する操作を短い時間区間 (間隔 1s, 強度積分 0.5s) で繰り返すことにより組成と付着量の関係に変換することができる。例として Fe-Zn 合金 2 層めつきの場合を Fig. 19 に示す。

4. 結 言

グロー放電発光分光分析法を合金めつき層の組成および付着量の分析に適用し次の結果を得た。

(1) Fe-Zn 合金めつき被膜の単層および 2 層の分析を $I_{Fe}/(I_{Fe}+I_{Zn})$ -組成およびスパッタリング速度-組成の関係から正確に分析できる。2 層めつきの組成分析の比較には、 ZnL_{α} 線による蛍光 X 線分析法を適用し、グロー放電発光分光分析の分析値と蛍光 X 線による分析値はよく一致した。

(2) 本実験に適用したグロー放電条件は異常グロー放電の低電力側である。この条件では良好な分解能が得られた。この放電条件において、Fe および Zn の光強度は、それぞれ、めつき被膜の組成とその組成におけるスパッタリング速度との積と一次の関係式で表されることを示した。

(3) Ni-Zn 合金めつき被膜の分析および Fe-Zn 合金 2 層めつきの深さ方向分析も試み、可能であることを示した。

最後に、本研究の機会を与えられ、発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役中央技術研究所長西岡邦夫博士、同副所長寺崎富久長博士、同所次長大森靖也博士に感謝いたします。また、実験面で大いに協力いただいた浜中真人氏に感謝いたします。

文 献

1) W. GRIMM: *Naturwissenschaften*, 54 (1967),

- p. 586
- 2) B. CHAPMAN: *Glow Discharge Processes* (1980), p. 77 [John Wiley & Sons New York]
- 3) 金原 繁: スパッタリング現象 (1984) [東京大学出版会]
- 4) P. W. J. M. BOUMANS: *Anal. Chem.*, 44 (1972), p. 1219
- 5) 広川吉之助, 岡垣 博: 原子スペクトル分析 (日本分析化学会編) (1979), p. 190 [丸善]
- 6) 広川吉之助: *分光研究*, 22 (1973), p. 317
- 7) H. JÄGER: *Anal. Chim. Acta*, 58 (1972), p. 57
- 8) R. BERNERON: *Spectrochim. Acta*, 33B (1978), p. 665
- 9) M. E. WAITLEVERTCH and J. K. HURWITZ: *Appl. Spectrosc.*, 30 (1976), p. 510
- 10) R. BERNERON and J. C. CHARBONNIER: *Surf. Interface Anal.*, 3 (1981), p. 134
- 11) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1344
- 12) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: *Anal. Chem.*, 56 (1984), p. 412
- 13) 長沼勝義: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 1257
- 14) Y. YAMADA, K. KASHIMA and K. NAGANUMA: *Anal. Chim. Acta*, 124 (1981), p. 275
- 15) M. DÖGAN: *Spectrochim. Acta*, 36B (1981), p. 103
- 16) J. B. KO: *Spectrochim. Acta*, 39B (1984), p. 1405
- 17) P. De GREGORIO, B. MORELLO and G. SAVASTANO: *la metallurgia italiana* (1980), p. 89
- 18) K. WAGATSUMA and K. HIROKAWA: *Anal. Chem.*, 56 (1984), p. 908
- 19) H. G. C. HUMAN, J. A. STRAUSS and L. R. P. BUTLER: *Spectrochim. Acta*, 35B (1980), p. 207
- 20) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1054
- 21) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1052
- 22) 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 295
- 23) 辺見直樹, 中島一二, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 296
- 24) 秋吉孝則, 岩田英夫, 原富 啓, 中岡一秀, 稲垣淳一, 本間俊之: 鉄と鋼, 70 (1984), S 297
- 25) 大澤隆雄, 石島博史: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1053
- 26) 古主泰子, 岡野輝夫, 大橋善治, 松村泰治, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1046
- 27) S. HOFFMAN: *Surf. Interface Anal.*, 2 (1980), p. 148
- 28) G. R. HARRISON: *Wavelength Tables* (1969) [MIT Press Cambridge]
- 29) N. LAEGREID and G. K. WEHNER: *J. Appl. Phys.*, 32 (1961), p. 365
- 30) J. M. FLUIT, P. K. ROL and J. KISTEMAKER: *J. Appl. Phys.*, 34 (1963), p. 690
- 31) G. HERZBERG: *Atomic Spectra and Atomic Structure* (1944) [Dover New York]
- 32) 松本義朗, 藤野允克, 土屋伸一: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1963