

© 1986 ISIJ

# 二次イオン質量分析法による亜鉛-鉄合金 めつき層の定量分析

論 文

滝本 憲一\*・鈴木 堅市\*・西坂 孝一\*<sup>2</sup>・大坪 孝至\*<sup>3</sup>

## Quantitative Analysis of Zn-Fe Alloy Galvanized Layer by Secondary Ion Mass Spectrometry

Kenichi TAKIMOTO, Kenichi SUZUKI, Koichi NISIZAKA and Takashi OHTSUBO

## Synopsis:

A method was established for quantitative analysis of Zn-Fe alloy galvanized layer by using Secondary Ion Mass Spectrometry.  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $Ar^+$  and  $Cs^+$  were used as the primaries. The sputtering yield and the relative secondary ion yield were found to depend on the alloy composition. The relative secondary ion yield,  $f(C_x)$  can be shown as a function of the alloy composition and the ratio of  $f(C_{Zn})$  to  $f(C_{Fe})$  was independent of the alloy composition. The sputtering yield, the normalized secondary ion intensity, and relative secondary ion yield were also independent of the primary ion current density.

The secondary ion intensity of Zn and Fe of the Zn-Fe alloy plating by using nitrogen, argon, and cesium as primary ions depended on the coexisting oxygen.

A linear calibration curve can be obtained between the intensity ratio of  $I_{Zn}/I_{Fe}$  and the ratio of  $C_{Zn}/C_{Fe}$ . It was shown that it is possible to analyse quantitatively the double-layered Zn-Fe alloy plating of micro-sized areas.

### 1. 緒 言

最近、自動車用表面処理鋼板として、各種亜鉛合金系めつき鋼板の開発が行われている。同鋼板の開発研究または製造に当たって、めつき層の解析が重要になってきており、単一めつき層ごとのマクロ的組成や目付量だけでなく、微小領域の元素の分布状態についても定量的な分析値が要求されている。この種のめつき鋼板は最表面層(100 Å 以下)から数 μm のめつき層を分析するわけであるが、現在、その深さ方向組成情報が得られる分析手法としてはグロー放電発光分光分析法<sup>1)~4)</sup>、二次イオン質量分析法<sup>5)6)</sup>などが報告されているが、前者は分析領域が 4~8 mmφ と大きく、微小領域の分析には適用できない。一方、二次イオン質量分析法は高感度で、微量元素分析、微小領域、深さ方向分析などが可能であり、上記の目的に適合する解析手法と考えられる。

しかし、現在、二次イオン質量分析法の定量化をはかる場合には二次イオン収率が明確になつていない。これは分析する試料の表面状態、組成あるいは分析室内の真空度、残留ガスなどの影響など、装置の型式により二次

イオンの生成状況が微妙に変化し、定量分析を困難にしている。本報告は上記の問題点を踏まえて、亜鉛-鉄合金めつき層の二次イオン質量分析時におけるスパッタリング収率、二次イオン収率の影響および一次イオン、電流密度、一次イオン種による依存性を明らかにし、定量化を目的として検討を行った結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 装置

実験に使用した二次イオン質量分析装置は CAMECA 社製 IMS-3f である。本実験では一次イオン種として酸素を用いたが、一次イオン種の効果を調べる目的

Table 1. Experimental conditions.

Primary ion beam	Primary ion voltage (kV)	Net primary ion voltage (kV)	Primary ion current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Secondary ion (Natural abundance ratio, %)
$O_2^+$	12.5	8	0.8, 2.4, 4.8	$^{54}Fe^+$ (5.8)
$N_2^+$	12.5	8	2.4	$^{66}Zn^+$ (27.8)
$Ar^+$	12.5	8	2.4	$^{16}O^+$ (99.8)
$Cs^+$	10.0	5.5	2.4	

昭和 60 年 10 月 SIMS-V にて一部発表 昭和 61 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1986)

\* 新日本製鉄(株)分析研究センター (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)分析研究センター (現:(株)日鉄テクノリサーチ) (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., Now Nittetsu Techno Research Co., Ltd.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)分析研究センター 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 2. Test samples of single-layered Zn-Fe alloy platings.

	Zn (wt%)	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	Thickness (μm)
A	11.8	16.8	2.16
B	16.0	21.4	2.76
C	17.9	18.7	2.42
D	34.7	17.4	2.29
E	59.6	15.1	2.03
F	77.6	18.6	2.55
G	81.9	18.9	2.60
H	88.1	18.1	2.51
I	94.1	18.1	2.25

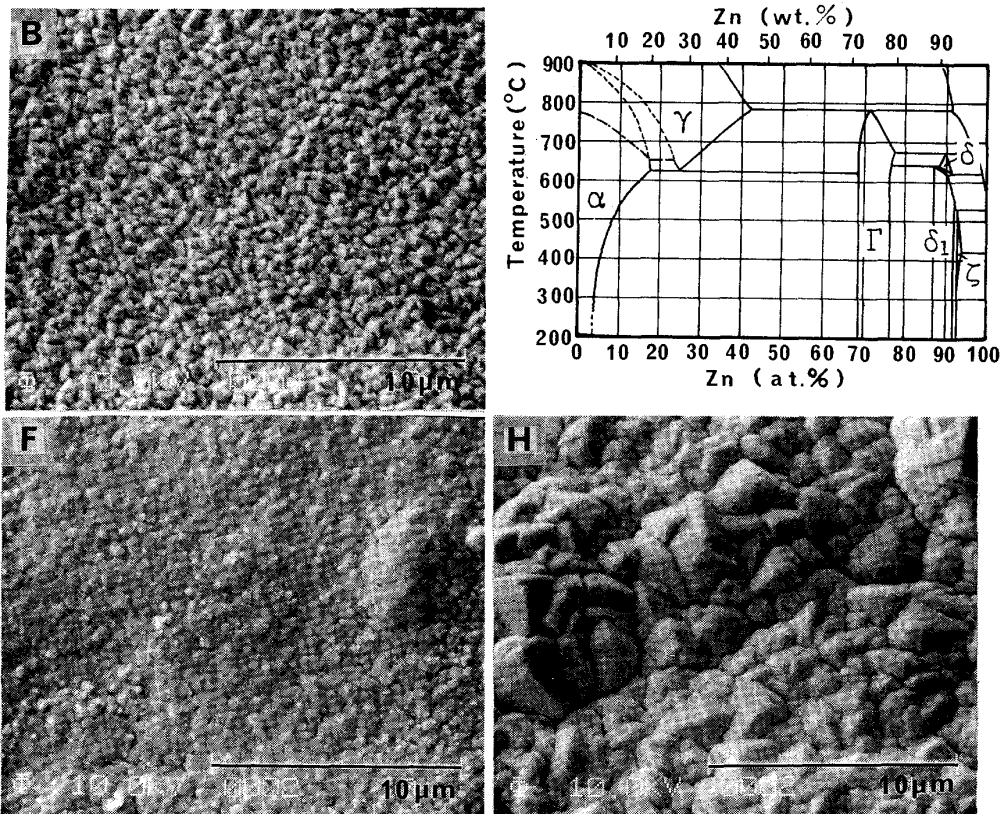
で窒素, アルゴン, セシウムについても検討した. 測定条件を Table 1 に示した. なおセシウム一次イオンの場合亜鉛および鉄の負の二次イオンがほとんど検出されなかつたので, 正の二次イオンを分析した. 測定時の真空度は  $5 \sim 10 \times 10^{-9}$  Torr に保つた. ビームの入射角は 30 度で, 試料面上を  $250 \times 250$  各  $\mu\text{m}$  走査し, その中心部の  $150 \mu\text{m}$  の領域から二次イオンを取り込み, 二重収束型質量分析計で分析を行った.

## 2.2 供試材

実験には冷延鋼板に亜鉛-鉄合金の単層電気めつきを行ったものを用いた. めつき組成は亜鉛含有率が 10 wt% (以降の%表示は wt を省略する) から 95% を, また目付量は約  $20 \text{ g/m}^2$  をそれぞれ目標に実験室で作製した. 供試材のめつき層の化学分析結果を Table 2 に示した. めつき厚さは化学分析による合金組成から算出した平均密度と目付量から求めた. なお, 合金めつき層の亜鉛と鉄を分析するに当たり, 溶解法に関して検討を行い, めつき層の溶解時間内では地鉄溶解がほとんどないことを確認した.

## 3. 供試材の二次電子像観察

Table 2 で示した各供試材について, 二次電子像観察を行った. 二次電子像の代表例を Photo. 1 (B, F, H) に示す. 亜鉛含有率が約 55% 以下では鉄- $\alpha$  相であり, 表面状態は直径約  $0.5 \mu\text{m}$  の粒状である. (B) 一方, 亜鉛含有率が約 55% 以上では  $\Gamma$  相と  $\delta_1$  相である. 亜鉛含有率が 77.6% 付近では表面形状は平滑になる. (F) さらに, 亜鉛含有率が 88.1% 付近では Photo. 1 (H) に示したように, 直径約  $3 \mu\text{m}$  の粒状に大きく成



B: 16.0%Zn, Fe- $\alpha$  phase F: 77.6%Zn,  $\Gamma + \delta_1$  phase H: 88.1%Zn,  $\Gamma + \delta_1$  phase

Photo. 1. Secondary electron images of the samples B, F and H.

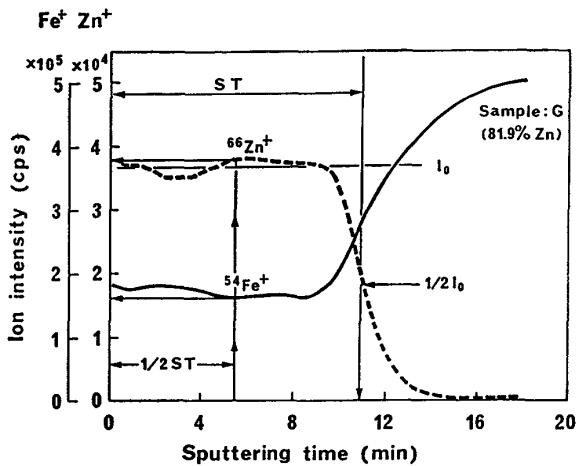


Fig. 1. Depth profile of Zn-Fe alloy plating (sample G).

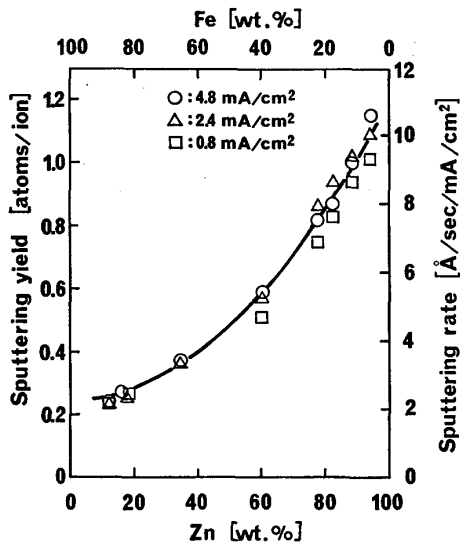


Fig. 2. Relationship between Zn-Fe alloy composition and sputtering yield and sputtering rate (primary ion:  $O_2^+$ ).

長する。これは Photo. 1 の亜鉛-鉄熱平衡状態図から  $\Gamma$  相より  $\delta_1$  相の割合が多くなることと対応する。以上の合金組成と本実験で同定した各相との関係は Photo. 1 の状態図と異なる。一般に、常温で処理するめつき材では熱平衡とは異なり、 $\Gamma$ ,  $\delta_1$  相が亜鉛含有率の低い範囲でも生成することが報告<sup>7)</sup> されており、これと一致した結果を示している。

#### 4. スパッタリングおよび二次イオン強度に関する基礎的検討

##### 4.1 スパッタリング時間と二次イオン強度

各供試材について、深さ方向分析を行い、めつき層の亜鉛と鉄の二次イオン強度とスパッタリング時間の関係を求めた。これらの求め方については供試材 G のプロフ

ァイルを例として Fig. 1 に示す。スパッタリング時間 (ST) は亜鉛の二次イオン強度がめつき層中央部の二次イオン強度  $I_0$  の  $1/2$  になるまでの時間とした。めつき層の亜鉛と鉄の二次イオン強度は  $1/2ST$  近傍の平均値から求めた。なお、以降、各元素の二次イオン強度は一次イオン電流密度で規格化した値を用いた。

##### 4.2 スパッタリング収率

スパッタリング収率 (SY) は  $N_p$  個の一次イオン数と、これにより試料表面からスパッタされる原子数  $N_s$  から (1) 式により求められる。

$$SY = N_s / N_p \text{ (atoms/ion)} \dots\dots\dots (1)$$

$N_s$  は単位面積当たりのめつき組成の個数 (めつき層の単位面積当たりの目付量を原子 1 個の重さで割った値 (原子数)) で、 $N_p$  は入射イオン数 (一次イオンビームの電流密度とスパッタリング時間の積を素電荷で割った値) である。

##### 4.3 合金組成とスパッタリング収率

亜鉛-鉄合金組成と (1) 式から求めたスパッタリング収率との関係を Fig. 2 に示す。スパッタリング収率は合金組成に大きく依存し、両者の関係はつぎの (2) 式で整理される。

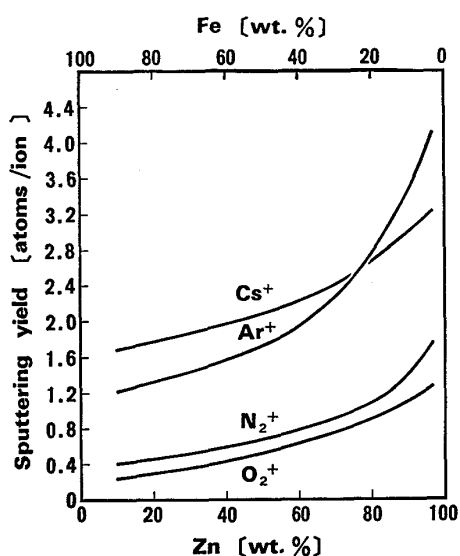
$$SY = 9.1 \times 10^{-5} C_{Zn}^2 + 3.4 \times 10^{-4} C_{Zn} + 2.5 \times 10^{-1} \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 2 の曲線の両端の外挿値を亜鉛と鉄のスパッタリング収率とすると亜鉛は 1.2、鉄は 0.25 となり、その比 (Zn/Fe) は 4.8 である。なお、タンタル基板上に亜鉛あるいは鉄を蒸着した材料でスパッタリング収率を求めた結果、亜鉛は 0.92、鉄は 0.3、その比は 3.1 であり、前記の値とほぼ一致している。なお、スパッタリング収率の一次イオン電流密度依存性はほとんど認められない。

以上は一次イオン種として酸素を用いたものであるが、窒素、アルゴン、セシウムを用いて、上記のように外挿して亜鉛と鉄のそれぞれスパッタリング収率を求めた。その結果を酸素を含めて Table 3 に示した。一次イオン種として酸素を用いて、合金めつき材および蒸着材について得られた鉄の値は BEHRISH<sup>8)</sup> の値と非常に良く一致している。アルゴンでは合金めつきの亜鉛と鉄の値は BEHRISH の値に比べて約  $1/4$  である。二次イオン質量分析では一般に、酸素による依存性が大きい。一次イオンとして酸素を用いた場合には、酸素源が十分に存在するが、アルゴンはその量は少ないため、装置、測定時の条件 (真空度、残留ガスなど) によつて測定結果に影響を与えるので、文献値と異なる値になったものと思われる。合金めつきでは上記外挿値の亜鉛のスパッタ

Table 3. Sputtering yield by various primary ion beams.

Primary ion beam	Primary ion voltage (kV)	Present study (Zn-Fe alloy)			Present study (Vapor deposition)			Reference <sup>7)</sup>		
		Zn	Fe	Zn/Fe	Zn	Fe	Zn/Fe	Zn	Fe	Zn/Fe
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.5	1.2	0.25	4.8	0.92	0.30	3.1	—	0.3	—
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.5	2.0	0.40	5.0	—	—	—	—	—	—
Ar <sup>+</sup>	12.5	4.6	1.1	4.2	—	—	—	17	4.6	3.7
Cs <sup>+</sup>	10.0	3.2	1.6	2.0	—	—	—	—	—	—



Primary ion current density : 2.4 mA/cm<sup>2</sup>

Fig. 3. Relationship between Zn-Fe alloy composition and sputtering yield by various primary ion beams.

リング収率は一次イオンの酸素、窒素、セシウム、アルゴンの順に、また、鉄の同収率は酸素、窒素、アルゴン、セシウムの順に大きくなる。なお、各イオン種について、スパッタリング収率と合金組成依存性について調べた結果を Fig. 3 に示す。一次イオン種の酸素、窒素、アルゴン、セシウムでのスパッタリング収率は亜鉛含有率が大きくなるにしたがつて、同一傾向で徐々に上昇するが、アルゴンについては約 60% 亜鉛から急激にスパッタリング収率が大きくなる。一次イオン種の酸素の合金組成に対するスパッタリング収率を基にすると、窒素は 1.3~2 倍、アルゴンは 3.3~6 倍、セシウムは 3~8 倍とそれぞれ大きい。

#### 4.4 合金組成と二次イオン強度

合金組成と二次イオン強度との関係を Fig. 4 に示す。亜鉛および鉄 (実線) の規格化二次イオン強度は各元素の含有率が高くなるにしたがつて増加するが、亜鉛は鉄に比べて上昇率が大きい。つぎに、亜鉛および鉄のそれぞれ含有率 90% の二次イオン強度を基準に二次イオン

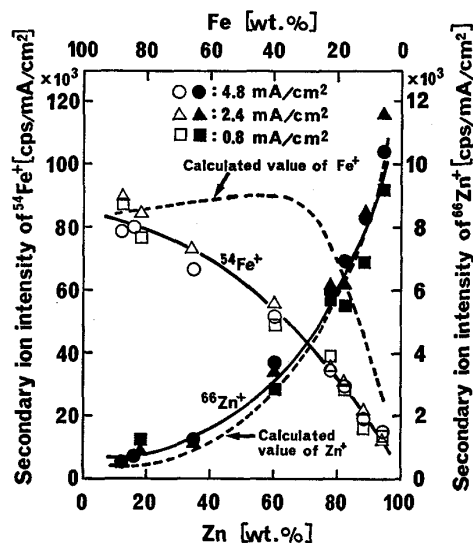
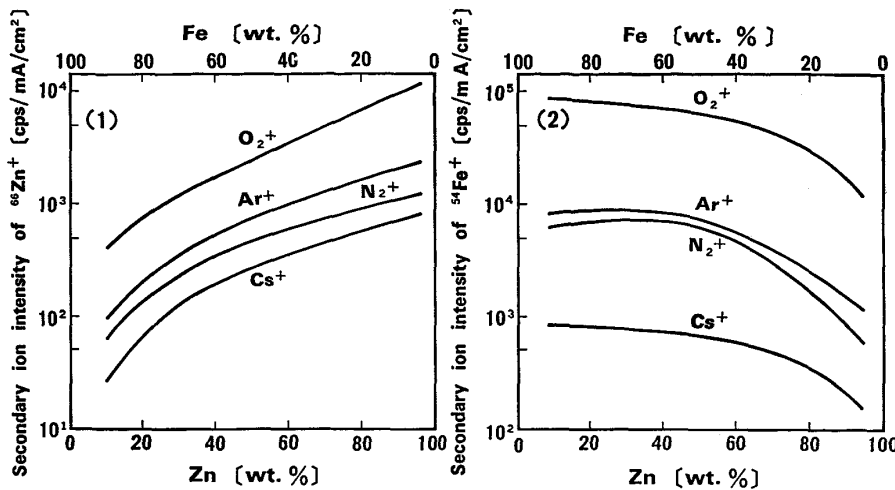


Fig. 4. Relationship between Zn-Fe alloy composition and secondary ion intensity of <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup> and <sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> (primary ion : O<sub>2</sub><sup>+</sup>).

収率を一定と仮定して、スパッタリング収率と元素濃度で補正した二次イオン強度、すなわち、理論二次イオン強度曲線を Fig. 4 の破線で示す。亜鉛の実測値は理論値に比べて、亜鉛含有率約 40% 以下では約 2 倍大きく、鉄は逆に理論値の方が鉄含有率 70% から 10% の間で、1.2~2 倍大きい。したがって、二次イオン収率は合金組成に応じて変わり、スパッタリング速度 (Fig. 2) が大きくなるほど二次イオン収率が小さくなることを示している。なお、亜鉛、鉄の規格化二次イオン強度は電流密度による依存性はほとんど認められない。

以上は一次イオン種として酸素を用いたものであるが、つぎに窒素、アルゴン、セシウムを使用して、それぞれ亜鉛と鉄の規格化二次イオン強度を求めた結果を Fig. 5 (1) (2) に示す。亜鉛および鉄の二次イオン強度と合金組成との関係は一次イオン種によらず、ほぼ同じ傾向を示す。なお、一次イオンのセシウムは一般に負の二次イオン収率が高いが、亜鉛および鉄の負イオンはほとんど検出されなかつたため、正の二次イオンを分析した。



Primary ion current density : 2.4mA/cm<sup>2</sup>  
 Fig. 5. Relationship between Zn-Fe alloy composition and secondary ion intensity of <sup>66</sup>Zn<sup>+</sup> and <sup>54</sup>Fe<sup>+</sup> by various primary ion beams.

5. 定量化に関する検討

一般に、試料表面に  $N_p$  個の一次イオンが入射したときに、二次イオン検出系に検出される元素  $x$  の同位体  $i$  の正イオン数  $N_{ix}^+$  はつぎの(3)式<sup>9)</sup>で表される。

$$N_{ix}^+ = K \cdot N_p \cdot S_x \cdot A_{ix} \cdot C_x \dots\dots\dots (3)$$

$K$  は質量分析計のイオン  $ix$  に対する透過率とイオン検出効率の積を含んだ装置定数、 $S_x$  は元素  $x$  の二次イオン収率、 $A_{ix}$  は同位体  $i$  の天然存在比率、 $C_x$  は合金中の元素  $x$  の濃度である。さらに、 $N_p$  と  $N_{ix}^+$  をそれぞれ入射イオン電流  $I_p$  と二次イオン電流  $I_{ix}^+$  で表すと(3)式は(4)式のようになる。

$$I_{ix}^+ = K \cdot I_p \cdot S_x \cdot A_{ix} \cdot C_x \dots\dots\dots (4)$$

つぎに、二次イオン収率は直接測定することは困難であるので、二次イオン収率を合金組成の関数として整理すると(5)式になる。

$$I_{ex}^+ = f(C_x) \cdot A_{ix} \dots\dots\dots (5)$$

$I_{ex}^+$  は各元素の単位濃度、単位電流密度当たりの二次イオン強度、 $f(C_x)$  は装置定数  $K$  を含み、測定値を代入して計算で求める値であり、著者らは相対二次イオン収率と表現する。

5.1 合金組成と相対二次イオン収率

(5)式で求めた亜鉛および鉄の相対二次イオン収率と合金組成との関係を Fig. 6 に示す。亜鉛と鉄の相対二次イオン収率と合金組成の関係は(6)、(7)式のように整理される。

$$f(C_{Zn}) = (5.5 \times 10^1 / C_{Zn}) + 2.6 \dots\dots\dots (6)$$

$$f(C_{Fe}) = (5.2 \times 10^3 / C_{Zn}) + 2.6 \times 10^2 \dots\dots\dots (7)$$

亜鉛の含有率が低くなるにしたがって徐々に大きくなり、20% 付近から上昇率が大きくなるが、両者とも同じ傾向を示す。さらに、亜鉛と鉄の相対二次イオン収率の比 ( $f(C_{Zn})/f(C_{Fe})$ ) と合金組成との関係を求めると

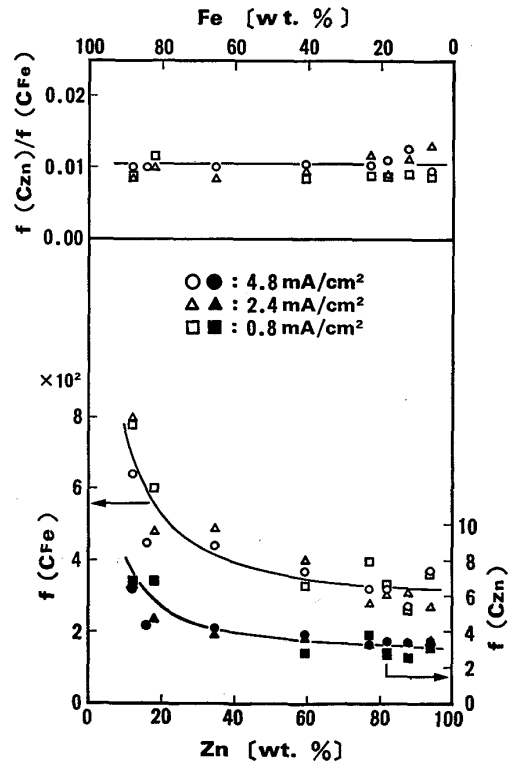
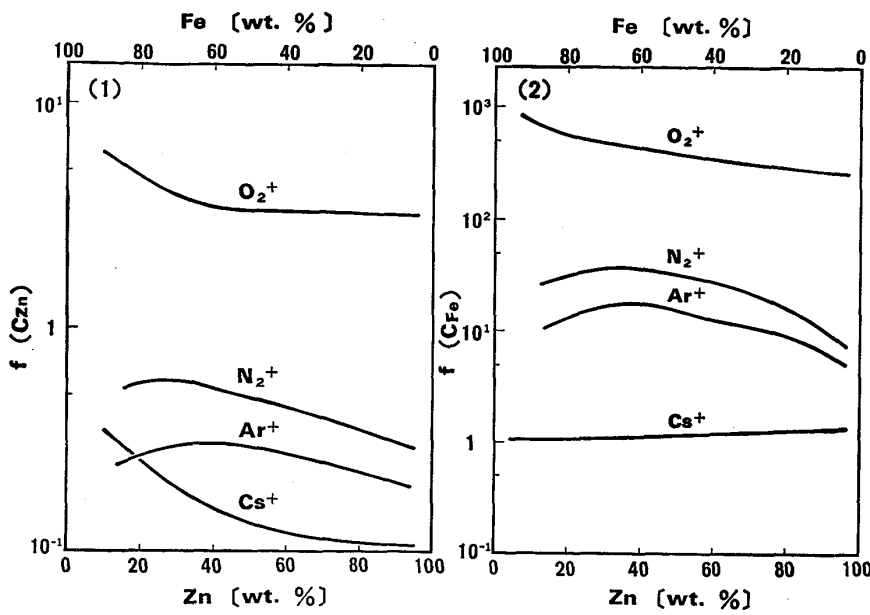


Fig. 6. Relationship between Zn-Fe alloy composition and relative secondary ion yield.

Fig. 6 に示したようにほぼ一定になる。なお、亜鉛と鉄の相対二次イオン収率は両者とも一次イオン電流密度による依存性はほとんど認められない。

つぎに、一次イオン種として窒素、アルゴン、セシウムをそれぞれ用いた測定値から相対二次イオン収率を求め、酸素も含めて合金組成との関係を示したのが Fig. 7 (1) (2) である。亜鉛および鉄の相対二次イオン収率と合金組成との関係は一次イオンの窒素とアルゴンは酸素に対して、亜鉛含有率が約 30% を境にして低くなるにしたがって相対二次イオン収率も低下する傾向を示す。一方、セシウムについては、亜鉛の相対二次イオン収率



Primary ion current density : 2.4 mA/cm<sup>2</sup>

Fig. 7. Relationship between Zn-Fe alloy composition and relative secondary ion yield by various primary ion beams.

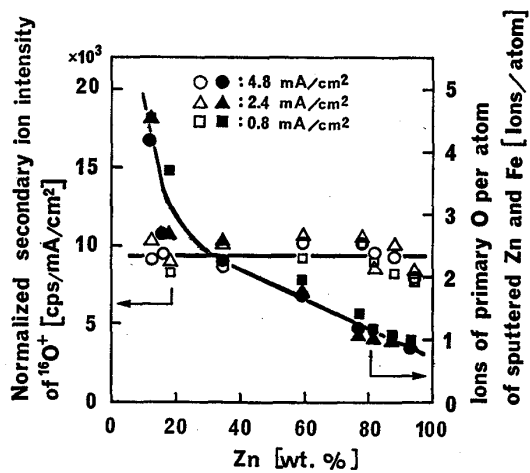
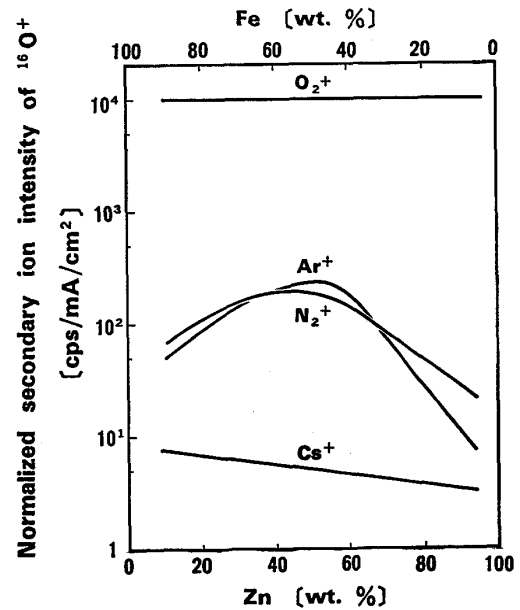


Fig. 8. Relationship between Zn-Fe alloy composition and normalized secondary ion intensity of <sup>16</sup>O<sup>+</sup> and primary O<sub>2</sub><sup>+</sup> ions per sputtered alloy atoms.

は一次イオンの酸素による挙動と類似しているが、鉄の相対二次イオン収率は他の一次イオン種と異なる。

## 5.2 合金組成と酸素二次イオン強度

合金組成と酸素の規格化二次イオン強度との関係を Fig. 8 に示す。酸素二次イオン強度 (○△□) は合金組成に依存せず、ほぼ一定である。この現象は試料中に注入される一次イオンの酸素量とこの酸素がスパッタリングによつて放出される量とがスパッタリング速度とは無関係に平衡状態にあることから容易に理解される。したがつて、合金のスパッタリング速度が遅くなるほどスパッタ粒子中の合金元素に対する酸素の比が大きくなる (Fig. 8 ●▲■)。この結果、亜鉛濃度が低くなるほど酸素のエンハンス効果が強くなり、合金元素の二次イオン



Primary ion current density : 2.4 mA/cm<sup>2</sup>

Fig. 9. Relationship between Zn-Fe alloy composition and normalized secondary ion intensity of <sup>16</sup>O<sup>+</sup>.

収率が大きくなると考えられる。以上の現象についても、一次イオン電流密度の依存性はほとんど認められない。

つぎに、一次イオン種として窒素、アルゴン、セシウムを用いて酸素の二次イオン強度と合金組成との関係を求めたものを Fig. 9 に示す。なお、酸素の一次イオンの値も併せて示す。窒素、アルゴン、セシウムにおいては酸素の一次イオンに比べると酸素の二次イオン強度は 1/50~1/2000 であるが、合金組成により変化をする。

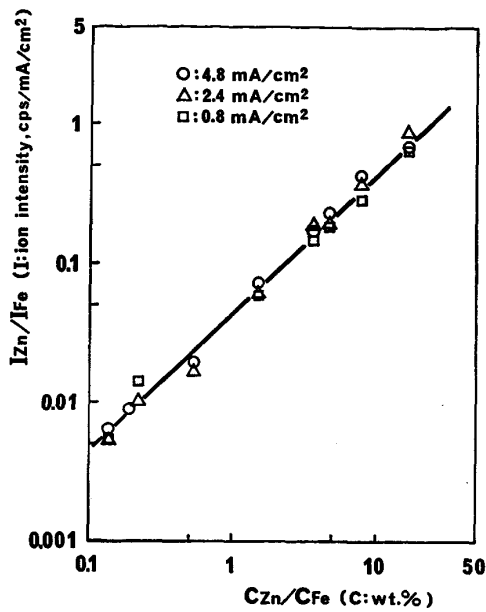


Fig. 10. Calibration curve.



Photo. 2. Micro-photograph of double-layered Zn-Fe alloy plating.

Table 4. Quantitative analysis of normal area and black spot area in double-layered Zn-Fe alloy plating.

	Normal area		Black spot area	
	Upper layer	Under layer	Upper layer	Under layer
Zn(wt%)	20	88	56	75
Fe(wt%)	80	12	44	25

また、5.1 で述べたように二次イオン収率についても異なる。これは供試材へのわずかな吸着水または吸着酸素の影響と思われるが、現在、Zn 含有率 30~60% 領域で盛り上がる原因については不明である。

### 5.3 検量線の作成

5.1 から 5.2 で述べてきたように二次イオン収率を合金組成の濃度との関数として、相対二次イオン収率で整理した。これは合金組成に依存するが、亜鉛と鉄の比で表すと、合金組成によらず一定になることがわかった。以上の結果にもとづいて、二次イオン強度、元素濃度など、亜鉛と鉄の比で整理することにより定量化が可能と考えられる。

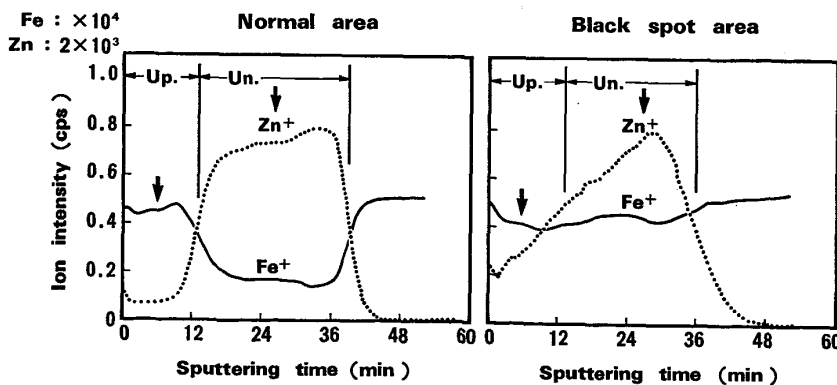
合金組成の鉄含有率に対する亜鉛含有率の濃度比と同じく二次イオン強度比との関係を求めた結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 からわかるとおり、一次イオン電流密度に依存せず、直線性のよい結果が得られた。このことから、検量線方式により、亜鉛-鉄合金めつき層の定量分析が可能である。

## 6. 定量分析の適用例

亜鉛-鉄合金めつき層の定量分析の適用例として、実験室で作製した二層合金めつきのマイクロな黒変部の分析を行った。黒変部の状況を矢印で Photo. 2 に示す。Photo. 2 で示した黒変部と同近傍の正常部の深さ方向分析を行った結果を Fig. 11 に示す。正常部は上層・下層の境界が明確に示されているが、黒変部ではその境界は不明確である。Fig. 11 に矢印で示した部分の測定値から Fig.10 の検量線を用いて定量した結果を Table 4 に示す。本法の目的である微小領域の分析に関しては、実験室で作製した二層合金めつきで現出したマイクロな黒変部を分析することができ、さらに、二層合金めつきに対しても適用できることがわかった。

## 7. 結 言

二次イオン質量分析法を用いて亜鉛-鉄合金めつき層



Experimental condition :  $O_2^+$ , 12.5kV, 1.5  $\mu$ A, 60  $\mu$ m $\phi$

Fig. 11. Depth profile of Zn and Fe of double-layered Zn-Fe alloy plating.

について検討した結果、つぎのことが明らかになった。

1) スパッタリング収率, 二次イオン収率は合金組成に依存する。

2) 相対二次イオン収率は合金組成の元素濃度の関数として表される.  $f(C_x) = I_{c,x} / A_{i,x}$

3) 亜鉛および鉄の相対二次イオン収率は合金組成に依存するが, 両者の比は一定となる。

4) スパッタリング収率, 規格化二次イオン強度, 相対二次イオン収率は一次イオン電流密度に依存しない。

5) 一次イオン種として酸素, 窒素, アルゴン, セシウムを用いると, 亜鉛および鉄の規格化二次イオン強度と合金組成との関係はいずれもほぼ同じ傾向を示す。一方, 亜鉛および鉄の相対二次イオン収率と合金組成との関係はセシウムを除いて同一イオン種では同じ傾向を示すが, イオン種間では大きく異なる。

6) 亜鉛と鉄の濃度比と同強度比を用いる検量線方式

によれば定量分析が可能である。

#### 文 献

- 1) 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S 295
- 2) 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
- 3) 藤野允克, 松本義明, 土屋伸一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1045
- 4) 古主泰子, 岡野輝雄, 大橋善治, 松村泰治, 針間矢宣一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1046
- 5) 鈴木敏子, 角山浩三: 鉄と鋼, 70 (1984), S 294
- 6) 土谷康夫, 福田安生, 橋本 哲, 道井 敏, 寺坂正二, 中岡一秀: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1043
- 7) 木本雅也, 澁谷敦義, 若野 茂: 鉄と鋼, 71 (1985), S 444
- 8) R. BEHRISH: Sputtering by Particle Bombardment I, 47 (1981) [Springer-Verlag]
- 9) A. W. CZANDERNA: Methods of Surface Analysis (1975), p. 225 [Elsevier Scientific Publishing Co.]