

討36 グロー放電分光分析における基礎的特性

新日本製鐵株式会社 分析研究センター ○山崎修一, 鈴木堅市, 大坪孝至

1. 緒言

グロー放電分光法(GDS)は安定したスパッタリングが比較的速い速度でできるため、工業的に応用できる深さ方向分析法として注目され、すでにメッキ鋼板の管理分析法として使用されている。深さ方向分析においては必然的に組成の異なる領域を順次放電を継続してゆくことになり、スパッター速度やスペクトルの発光効率など深さ方向分析における重要なパラメータも時間(深さ)により変動することになる。しかしながらこれらパラメータの変動に関する基礎的な研究は未だ十分ではない。著者らは、これらが分析特性に与える影響について検討を加えている。現在までに知り得た知見について報告する。

2. 設定電流, 電圧とスパッター速度

Fig. 1はNi, Ti板に高温酸化膜を生成させた試料についてGDS測定を行ない、放電電流, 電圧とスパッター速度との関係を得たものである。縦軸は酸化膜をスパッターするのに要した時間の逆数(スパッター速度)を放電電流で割ったものである。Fig. 1より、酸化物層においてスパッター速度 v が次の様子に書きあらわされることがわかる。

$$v = i(V - V_0) \quad (1)$$

ここで i は放電電流, V は放電電圧である。 V_0 はスパッターしきい電圧とみなすことができる。(1)式の関係は金属試料についてはBoumans¹⁾をはじめ、多数の研究者によって報告されている。スケール層においても(1)式が成り立つことから、GDSの基本的な放電特性はスケール層においても相似的であると言える。

3. 深さ方向分析における電流, 電圧の変動

Fig. 2はNi板上に生成させた高温酸化膜のGDS深さ方向分析の一例である。放電が酸化物層から金属層に移行する際に、定電流モードでは電圧が増大し、定電圧モードでは電流が減少している。このような傾向は設定電流, 電圧を変えて測定を行っても生ずる。このような変動の原因は層によってグロー放電の電流電圧曲線が異なる(Fig. 3)ことで説明できる。すなわち、NiO/Ni系では同一Ar圧; 電圧下ではNiO中における電流がNiにおけるそれよりも常に大きい(これはNiOがNiよりも二次電子放出効率が大きいことを示すのであろうか?)ことに対応している。

いずれにせよGDSにおける深さ方向分析においては深さ方向で放電条件(電流もしくは電圧)が、すなわち分析条件が変動してしまうことを示している。電流, 電圧の変動は発光効率(原子1個あたりの光の強さ)に影響を与えるはずである。従って定電圧, 定電流のいずれのモードにおいても、電流, 電圧の相対的変動が小さい条件下で深さ方向分析を行うならば、発光効率の変動も小さくなり測定結果の半定量的解釈をする際にも誤りを犯す可能性を小さくできるであろう。Fig. 4はNiO/Ni系について、定電流モードにおける電圧の相対的変動 V_{ox}/V_m , 定電圧モードにおける電流の相対的変動 i_{ox}/i_m を調べたものである。Fig. 3および、Fig. 4より、定電圧モードでは設定電圧を低くし、かつAr圧を減少させる(電流を小さくする)、定電流モードではAr圧を高くすることにより変動が小さくなることわかる。Fig. 5は定電流, 定電圧各モードにおける電圧, 電流の変動を二層合金メッキ材について調べたものであり、同様の結果を与えている。

4. 放電条件と発光効率, 相対発光効率

GDSにおけるスペクトル線 i の発光強度 I_i を次の様に書きあらわされる。

$$I_i(x) = v(x) P_i(x) f_i(x) \quad (2)$$

ここで x は深さ, v はスパッター速度(原子数/時間), f_i はスペクトル線 i を有する元素の濃度(原子分率)である。 $P_i(x)$ みかけの発光効率(励起関数)である。

Fig. 6は高温酸化させたNi試料について様々の電流, 電圧の下でGDSの測定を行い、Ni I 341.5nmとNi II 225.4nmにつき、

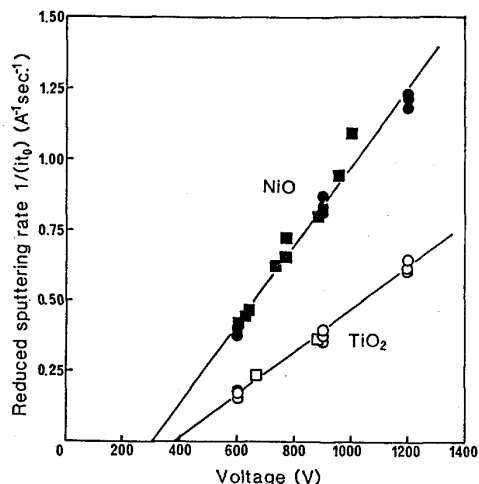


Fig.1 Relation between reduced sputtering rate (normalized by current) and voltage.

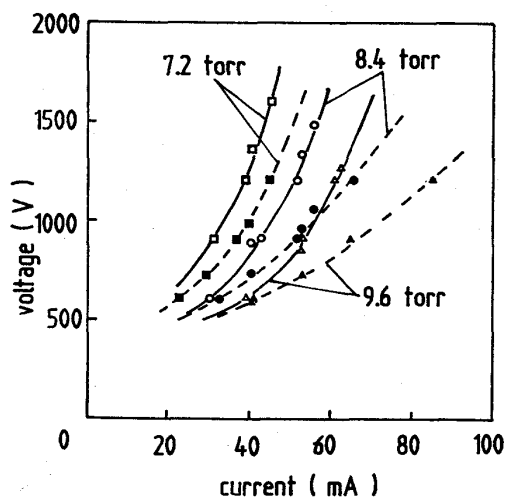


Fig.3 Relation between current and voltage for Ni (—) and NiO (---) for various pressures.

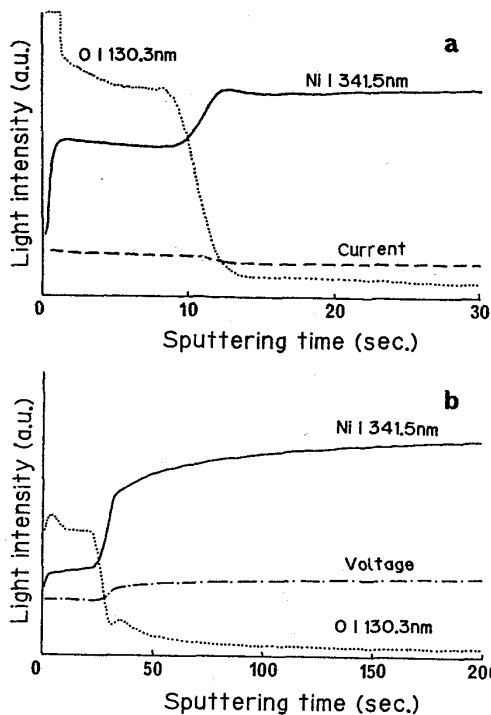


Fig.2 Depth profiles through high temperature oxidized Ni sheet surface. a) constant voltage (600V), b) constant current (40mA)

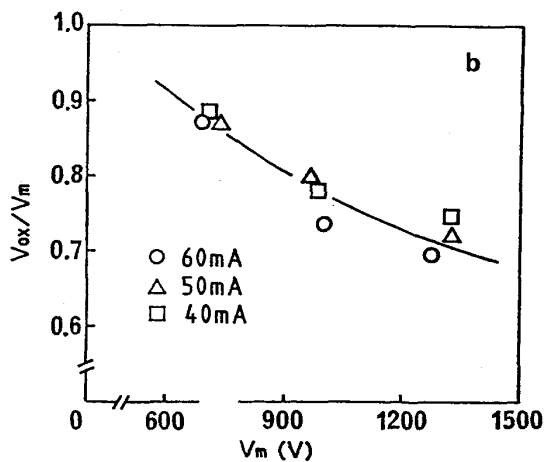
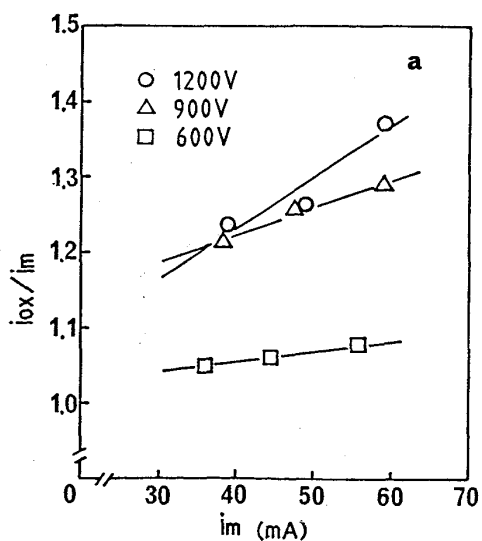


Fig.4 Relative current variation (i_{ox}/i_m) in constant voltage mode(a) and relative voltage variation (V_{ox}/V_m) in constant current mode(b) between Ni and NiO layer.

酸化物層および金属層における発光強度と放電電流を比較したものである。発光強度は電圧にほとんど依存せず、電流 i の2乗に比例している。この結果と (1), (2) 式から、発光効率 P_i は近似的に次の様に表わせる。

$$P_i \propto \frac{i}{V - v_i} \quad (3)$$

従って発光効率そのものは電流、電圧に依存することになる。

一方スペクトル線 i, j 間の相対的発光効率 R_{ij} は以下の式により計算できる。

$$R_{ij}(x) = \frac{P_i(x)}{P_j(x)} = \frac{I_i(x) f_i(x)}{I_j(x) f_j(x)} \quad (4)$$

Fig. 7 は Zn - Fe メッキにおける R_{ij} の設定電流電圧依存性を調べたものである。²⁾ Fig. 7 より R_{ij} は同一マトリックス下では電流に依存しないが電圧にはやや依存することがわかる。これはスペクトル線ごとに発光効率の電圧依存性が微妙に異なることを示している。従ってより正確には (3) 式は例えば次式の様にとるべきであろう。

$$P_i \propto \frac{i}{(V - v_i)^{ni}} \quad (3)$$

$ni \approx 1$

Fig. 7 および (3) は、設定電流の変更は分析条件の本質的な変更にならない (スパッター速度のみ変わる) ことを示す。

5. 相対発光効率におけるマトリックス効果

R_{ij} にどの程度のマトリックス効果が存在するかを確認するため、Fe - Ni - Zn 系のメッキ材について GDS 分析を行ない、Fe I 372.0nm と Ni I 341.5nm の発光強度比と各試料における Fe と Ni の濃度比から相対的発光効率のマトリックス依存性を調べた。Fig. 8 は定電圧モード (600V) の例である。Fig. 8 より R_{ij} にはやはりマトリックス効果が存在するが、比較的広範な領域で一定の値をとることがわかる。 R_{ij} はまた、二元系でも三元系でもあまり変わらない様である。さらに R_{ij} は設定 Ar 圧 (電流) によってバラツキの範囲内で一致した。定電流モード (30 mA) では基本的に定電圧モードと同一であるが、定電圧モードに比べてバラツキが大きい、若干の Ar 圧 (電圧) 依存性があるという結果を得た。

6. 深さ方向分析の定量化 (光強度積分法) について

GDS の深さ方向分析の定量化に最近光強度積分法が用いられている。これは発光強度積分値より各元素のスパッタ重量を求め、重量比より組成比を、さらにスパッタ重量から深さを計算するものである。この方法においては P_i が深さ方向で変化しないという仮定が必要である。しかしながら現場の工程管理分析においては試料の組成変動はせまいため、この方法の限界を認識して使うならばさほどの問題はないであろう。またこの方法は R_{ij} のマトリックス効果が比較的軽微であるという保証があれば、三元系以上への拡張も可能であるという利点も有している。

文 献

- 1) P. W. J. M. Boumans: Anal. Chem., 44, (1972) P 1219
- 2) 鈴木, 西坂, 大坪, 辺見, 中島: 鉄と鋼, 71, (1985) A 109

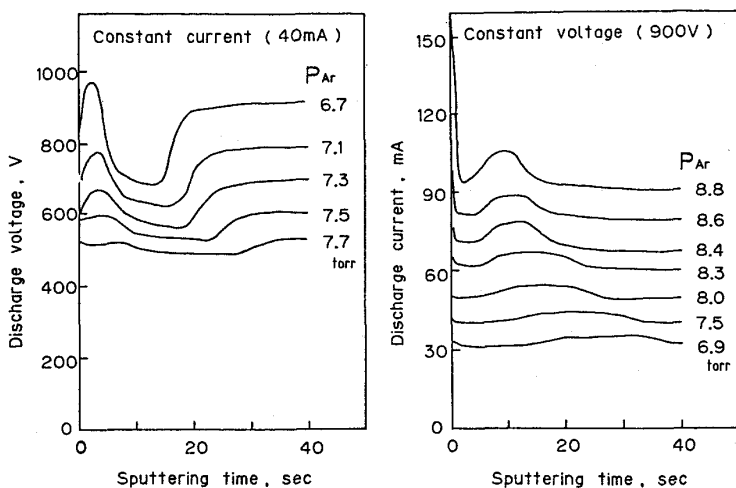


Fig.5 Variation of current (in constant voltage mode) and that of voltage (in constant current mode) during depth analysis of Zn-Fe alloy double layered plate.

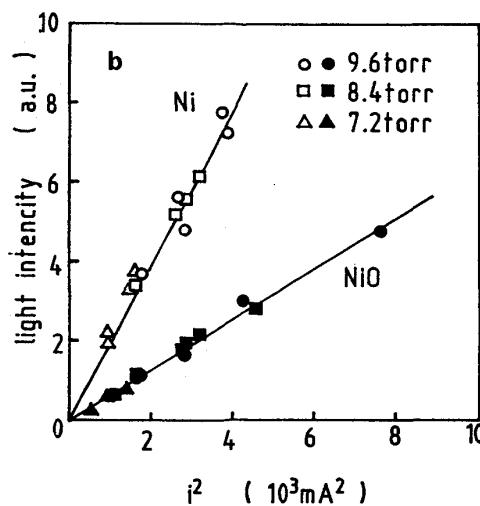
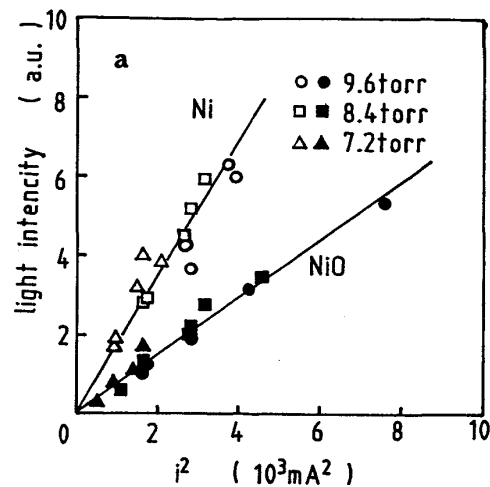


Fig.6 Light intensity plotted against square of current. a)Ni I 341.5nm, b) Ni II 225.4nm

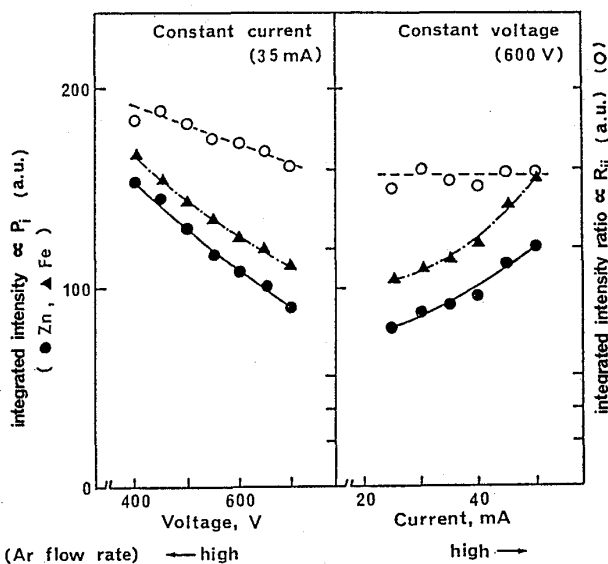


Fig.7 Relations between discharge condition and emission efficiency (P_i) and relative efficiency (R_{ij}) of Fe and Zn in Fe-Zn alloy.

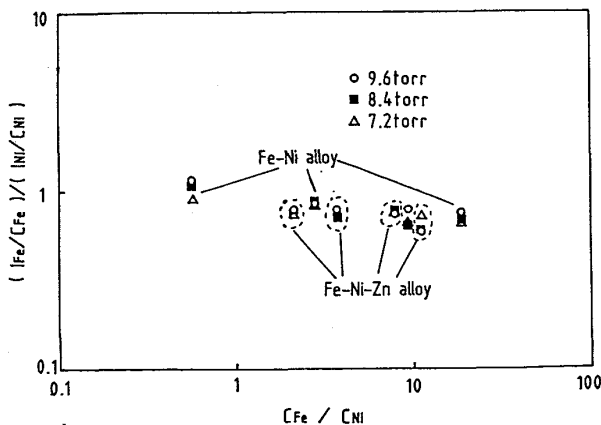


Fig.8 Relative emission efficiency ($R_{ij}=I_i C_j / I_j C_i$) plotted against concentration ratio (C_i / C_j).