

自己バイアス電流制御型高周波グロー放電発光分析法 による薄膜めっき試料の分析

山下 昇*・平本 文夫*・我妻 和明*²

Analysis of Thin Electroplated Layers by the Bias-current Controlled
R.F. Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

Noboru YAMASHITA, Fumio HIRAMOTO and Kazuaki WAGATSUMA

Synopsis : In radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry (r.f. GD-OES), a bias-current conduction technique has been successfully applied to the analytical application with higher detection sensitivity. The d.c. bias current can introduce a great many electrons into the plasma, thus leading to an enhancement in the emission intensities through the collisional excitations, whereas the sputtering rate is reduced due to the decreased d.c. bias voltages. This feature can be utilized to improve the information depth in depth profiling by r.f. GD-OES, because of the lower sampling rate as well as the better sensitivity. When nickel electroplated steel sheets were analyzed, the integrated intensities increased by a factor of 30 or more. The information depth in the coating weight analysis could be reduced about 20-fold, compared to that obtained with the conventional measurement.

Key words: optical emission spectrometry; radio-frequency glow discharge; bias-current control; nickel electroplated steel sheet; coating weight.

1. 緒言

鋼製品において耐食性、防錆性、塗装性、装飾性など、様々な特性向上を目的とした表面処理は必要不可欠なものとなっている。このような表面処理を評価するための深さ方向の分析装置はいくつかあり、代表的な手法としては二次イオン質量分析法(SIMS)、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)などがあげられる。しかしこれらの分析法は高真空中での測定であるため試料導入に時間を要し、さらにスパッタ速度が遅いため測定に多くの時間を要する。また測定には熟練した技術が不可欠なため、決して簡便な分析手法とはいえない。

これに対してグロー放電発光分析法は、低真空下で分析が可能なることから試料交換が容易であり、スパッタ速度が速いため一試料あたりの分析時間はわずか数分ということから、めっき試料の深さ方向の管理分析に広く用いられてきたり。

当初は直流電源を用いためっき試料などの導電性試料を対象とした装置であったが、その後は絶縁性皮膜の分析も可能とした高周波グロー放電発光分析装置が開発された²⁾。この高周波グロー放電発光分析法により、表面酸化や腐食しためっき、化成処理皮膜などの導電性に劣る皮膜、セラミックコーティングや有機被覆鋼板などの絶縁性皮膜に対しても分析が可能となった^{3,4)}。このような長所を有する高周波グロー放電発光分析法ではあるが、感度やスパッタ

速度に関しては、従来の直流型のグロー放電発光分析法と比較して大きく変わるものではなかった。

これに対して、最近この高周波グロー放電発光分析法に高感度化を目的とした改良を加えた自己バイアス電流制御型高周波グロー放電発光分析法が考案され、比較的低い励起エネルギーを持つ中性原子線の発光強度に対して10倍を超える感度を得ることも可能となった^{5,6)}。この方法は従来のGrimm型の高周波グロー放電管に簡単な外部負荷回路を組み込み、試料に印加されている自己バイアス電圧を利用して放電プラズマ内に自己(直流)バイアス電流と呼ばれる直流電流を導入することで増感の効果を得ている。今回はこの自己バイアス電流制御型高周波グロー放電発光分析法によりめっき試料の分析を行った場合の増感効果について実験を行ったので、その結果について報告する。

2. 実験

2.1 装置と試料

実験装置はGrimm型放電管を放電部とする高周波グロー放電発光分析装置を用いた。

分光器は焦点距離1mのパッシェンルンゲ型でロータリーポンプとターボ分子ポンプを併用した真空分光器であり、110nmの真空紫外領域から465nmまでの波長を測定範囲とする。アノード径は4mm、陽極と陰極(試料)間距

平成13年8月24日受付 平成13年10月9日受理 (Received on Aug. 24, 2001; Accepted on Oct. 9, 2001)

* 理学電機工業(株) (Rigaku Industrial Corp., 14-8 Akaoji-cho Takatsuki 569-1146)

* 2 東北大学金属材料研究所 (Institute for Materials Research, Tohoku University)

離は0.2mmとし、分析ガスはアルゴン（純度99.9999%以上）を用いた。この測定システムにバイアス電流制御回路^{5,6)}を組み込み実験を行った。またその他の分析条件はTable 1に示す通りである。

実験に用いた試料は電気Niめっきであり、付着量は0.118, 0.572, 2.24 g/m²の3種類である。また直流バイアス電流と発光強度の特性を調べるために、純Ni板（99.9%以上）を用いた。

2.2 分析線の選択

今回は本装置にて測定可能なNiI 341.48 nmを分析線として測定を行った。この分析線の励起エネルギーは3.66 eVと低く、すでに感度が増大することが報告されている^{5,6)} NiI 352.45 nmの励起エネルギー3.54 eVとほぼ等しく、さらに励起過程もほとんど変わらないことから、本手法による増感効果もほぼ同じものが得られると考えられる。

3. 結果と考察

3.1 発光特性

既報^{5,6)}では、アノード径8mmのグロー放電管を用いた測定結果を示しているが、本研究で用いたグロー放電管はアノード径4mmのものを使用している。高周波グロー放電発光分析法において、自己バイアス電圧はアノード径により変化し、アノード径が大きいほど自己バイアス電圧は

低下する傾向にある。このため自己バイアス電流制御法は電極面積により影響を受けることとなり、アノード径4mmでの発光特性を把握することは重要である。

Fig. 1はNiメタル試料を自己バイアス電流制御法により測定を行ったときの、直流バイアス電流とNiI 341.48 nmの発光強度の関係(a)と、直流バイアス電流と自己バイアス電圧の関係(b)を示す。Niの発光強度は直流バイアス電流が0~20 mAの範囲では、強度変化はほとんど見受けられないが、その後40 mA位までは直流バイアス電流の増加とともに急激に強度が上昇し、約50 mAで最大となる。

これらの特性は既報⁵⁾の8mmのアノード径によるNiの発光特性結果において、直流バイアス電流と発光強度の関係が直流バイアス電流0~20 mAの範囲においても増加傾向にあるなど細部において異なる部分があるものの、適切な直流バイアス電流を流すことにより、どちらのアノード径においても強度の増加率は10倍程度という結果が得られており、本法を用いることによる感度向上の効果は同じといえる。

この強度増加の原因は、直流バイアス電流の上昇にともなう電流密度の増加によるものであるが、このときに得られる電流値は通常の直流電源を用いて得られる電流値よりもはるかに大きい。同程度のスパッタ速度が得られる直流グロー放電における電流値が10 mA程度であるのに対して、自己バイアス電流制御法での導入電流は、感度が最大になる場合には50 mA近くまで達しており、直流成分の電流値で4~5倍の電流密度を得ている。さらにこのときの直流バイアス電流により導入される電子は比較的小さい運動エネルギーを持つと推定できるため⁵⁾、励起エネルギーが低い中性原子線に対して極めて高い励起効率を得ることができる。

また直流バイアス電流を導入することで自己バイアス電

Table 1. Analytical conditions.

apparatus	Rigaku System 3860
diameter of anode	4 mm
Ar flow rate	200 ml/min
Ar pressure	400 Pa
r.f power	40 W (maximum 200 W)
frequency	13.56 MHz

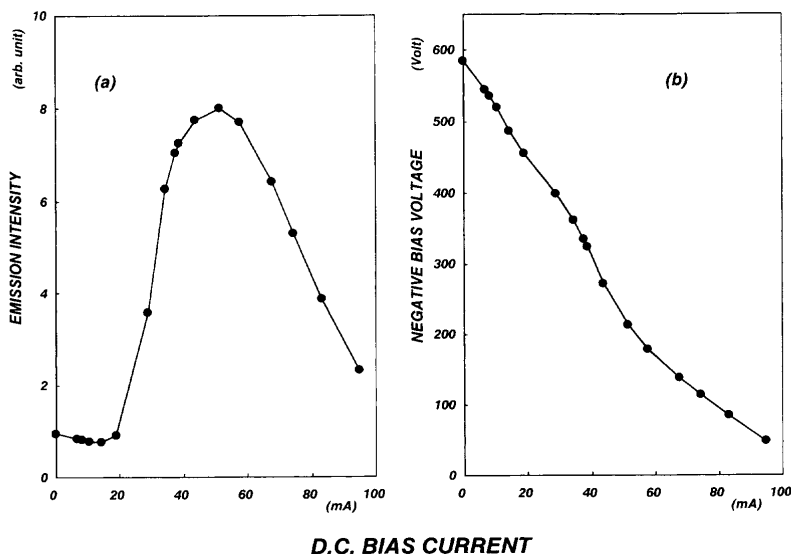


Fig. 1. Variations in the emission intensity of Ni I 341.48 nm line (a) and the negative d.c. bias voltage (b) as a function of the d.c. bias current.

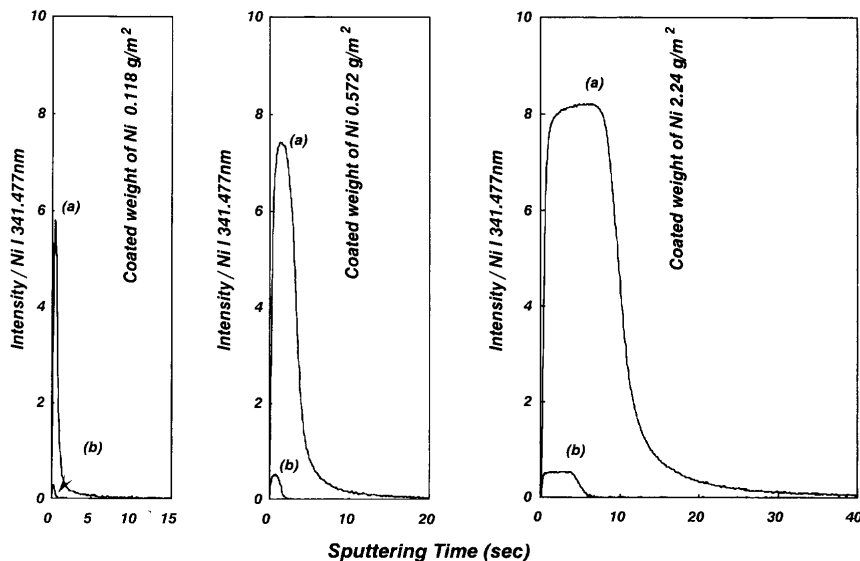


Fig. 2. Depth profiles of electroplated nickel layer measured with a bias-current controlled r.f. glow discharge spectrometry (a) and with a conventional r.f. glow discharge spectrometry (b).

圧が低下し、スパッタ速度の減少を引き起こす。通常グロー放電発光分析法において、めっき試料などの膜の付着量分析をするために用いる強度はデプスプロファイルの積分強度が用いられるため、強度の増加に加えてスパッタ時間の増加が乗算され、積分強度としてはさらに増大する効果が得られる。

3.2 Niめっき試料の測定結果

Fig. 1に示すNi板を用いた場合の発光強度と直流バイアス電流の相関により、Niの発光強度が最大になる電流値である44mAとなるように抵抗値(R)に調整し実験をおこなった。

Fig. 2は各付着量のNiめっきを、それぞれ直流バイアス電流を流さない場合のデプスプロファイルと本法で測定した結果を同一のチャートに示したものであり、(a)が直流バイアス電流を流した場合の結果であり、(b)が直流バイアス電流を流さない従来の高周波放電の結果である

さらにFig. 3はNi付着量と積分強度との相関比較であり、Table 2はそれを数値で示したものであるが、自己バイアス電流制御法における積分強度の増加は30倍以上にも及んでいる。

3.3 検出限界

付着量 W (g/m²) と積分強度 I の検量線を定数 a, b を用い

$$W = aI + b \dots\dots\dots (1)$$

で与える場合、検出限界 (Detection Limit) は、ブランク試料の測定強度の標準偏差 σ_B より

$$\text{Detection Limit} = aK\sigma_B \dots\dots\dots (2)$$

で表すことができる。

めっき試料のデプスプロファイルより積分強度を算出するにあたって、積分区間が異なるとブランク試料の積分強

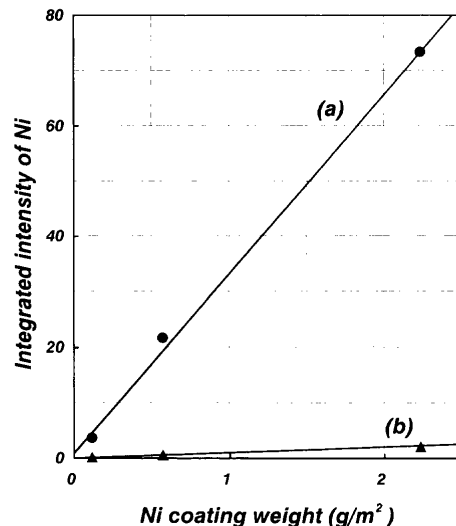


Fig. 3. Relationship between the integrated intensity and the coated weight of Ni obtained with a bias-current controlled r.f. glow discharge spectrometry (a) and with a conventional r.f. glow discharge spectrometry (b).

Table 2. Integrated intensity of Ni I 341.48 nm.

Ni coating weight (g/m ²)	Integrated intensity of Ni I 341.48 nm	
	Bias-Current Controlled R.F. Glow Discharge	Conventional R.F. Glow Discharge
0.118	3.64	0.11
0.572	21.7	0.57
2.24	73.3	2.1

度は変化し、それにともない σ_B すなわち検出限界の値も違う結果となってしまふ。

しかしながら今回は、本分析法と従来法の検出限界を大まかに比較する目的で、試料中で最も低い付着量のNi 0.118 g/m²のデプスプロファイルで、表層から強度がほぼ

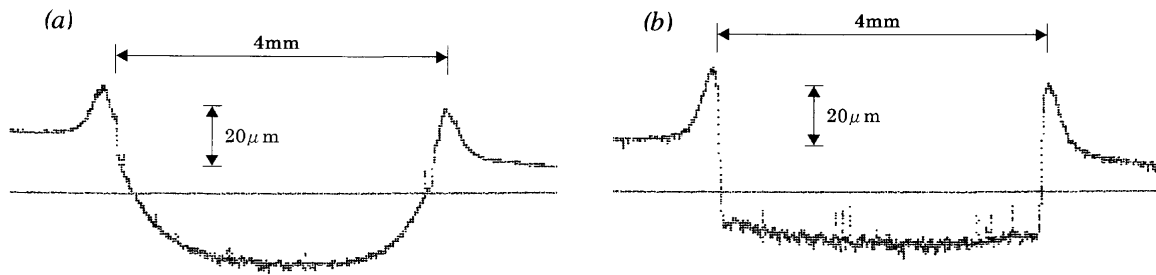


Fig. 4. Cross section of sputtered crater obtained by a bias-current controlled r.f. glow discharge (a), and by a conventional r.f. glow discharge (b).

Table 3. Comparison in detection limits.

	Bias-Current Controlled R.F. Glow Discharge	Conventional R.F. Glow Discharge
Constant of calibration curve : a	0.031	1.07
Integrated Time (sec) #)	1.5	0.7
σ_B	3.69×10^{-3}	2.72×10^{-3}
Detection Limit (g/m^2)	0.34×10^{-3}	8.7×10^{-3}

#) Each integrated section is set to be the width of profile measured at Ni I 341.48 nm

立ち下がるまでの区間を積分区間とし、ブランク試料の繰り返し測定したデプスプロファイルからも同区間の積分強度を算出し、積分強度の標準偏差 σ_B より検出限界を求めた結果を Table 3 に示す。なお、ここで(1)式での係数 k は 3 とし求めた。

この結果から、本法での積分強度増加に相当する検出限界を下げる効果が得られており、約 1/30 という結果になっている。

3.4 クレーター形状

Fig. 4 は測定後のクレーター形状を表面粗さ形状測定機でその断面を測定した結果であるが、自己バイアス電流制御法でのクレーター形状において底面の平坦度ならびクレーター壁の形状に劣化が見受けられているが、これは深さ方向の分解能低下の原因となる。

グロー放電発光分析法におけるクレーター形状は放電電圧と放電部のガス圧により大きく変化するが、バイアス電流を導入することにより放電電圧に相当するバイアス電圧が低下するため、このような結果となったと推定される。

4. 結言

自己バイアス電流制御型高周波グロー放電発光分析法は、薄膜分析においてもバルク分析と同様に有効であることがわかった。なお Table 3 に示された検出限界の値に、Ni の密度を用い厚さへ変換した値を深さ方向分析の情報深さと定義すると、Ni の密度を $8.85 g/cm^3$ とすれば従来法の結果が 1.1 nm であるのに対し、本法の結果は 0.038 nm となる。

このように操作の簡便さと迅速分析を特長としたグロー放電発光分析法において、この自己バイアス電流制御型高周波グロー放電発光分析法を用いることで極薄膜までの分析に対応できるのはもちろん、さらに膜中に含まれる微量成分の分析に対しても有効な手段であると期待できる。

またクレーター形状の劣化に関しては、高周波電力を高めることによりバイアス電圧を上昇させることが可能なように、電気回路の改良を加え放電条件を見直すことにより改善されると考えられるが、これらについては今後の課題であり現在検討中である。

なお本研究の一部は、日本鉄鋼協会第 140 回秋期講演会で発表したものである。

文 献

- 1) Y.Furunushi and Y.Ohashi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1767.
- 2) M.R.Winchester and R.K.Marcus: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5** (1990), 575.
- 3) S.Miyake, S.Matsuo, K.Izumi and M.Saito: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1494.
- 4) D.G.Jones, R.Payling, S.A.Gower and E.M.Boge: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994), 369.
- 5) K.Wagatsuma and H.Matsuta: *Spectrochim. Acta B*, **54** (1999), 527.
- 6) K.Wagatsuma: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 34.