



入門講座

分析試験法編-5

グロー放電発光分光分析

山本 公

Akira Yamamoto

川崎製鉄(株) 技術研究所
分析・物性研究部門 主任研究員

Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy

1 はじめに

発光分光分析法は古い歴史を持つ分析法であり、その優れた特性、汎用性より、スパーク放電発光分光分析法をはじめとして広く鉄鋼業に用いられている。

グロー放電発光分光分析法(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: GDS)もこれらの発光分光分析法の一つであり、光源として減圧式グロー放電プラズマを用いるものである。グロー放電には正規グロー放電と異常グロー放電という二つの放電形態があるが、このうち異常グロー放電では陰極面(試料面)全体にスパッタリングが生じる。このときスパッタされた粒子はグロープラズマ中で励起され、その結果放出されるスペクトル線の波長位置より元素の定性分析を、強度より元素の定量分析を行うことができる。したがって、発光光源としてのグロー放電の特徴は、スパッタリングを利用する光源であるということにある。

試料はスパッタリングによって表面より順次エッチングされている。このスパッタリングを積極的に利用することにより、グロー放電発光分光分析法は試料に含まれる元素の深さ方向濃度分布を定量分析することができる。グロー放電管は当初スパーク光源にかわる安定光源として開発され、バルク分析への適用が研究されていたが、この深さ方向定量分析が迅速に行えるという特徴があるため、鉄鋼業においてはめっき鋼板のめっき層深さ方向分析などの表面分析に広く利用されている。

本稿では、グロー放電発光分光分析法の原理・装置と分析法を述べたうえでいくつかの応用例を紹介する。

2 原理と装置

2.1 スパッタリング

グロー放電発光分光分析法は、放電ガスイオンが試料に衝突しておこるスパッタリングにより、試料表面の原子を試料からたたき出し分析する方法なので、ここで簡単にスパッタリングについて説明する。

数十eV～数十keVの運動エネルギーを持つイオンを固体表面に照射すると、試料原子はこの運動エネルギーの一部を受け取る。このとき受け取った運動エネルギーが一定の値を越すと、原子は格子点からはじき出され、さらにまわりの原子と衝突する。この衝突が繰り返された結果、試料表面の原子が周囲の原子との結合エネルギー以上のエネルギーを得ると、その原子は試料から放出される。このような現象をスパッタリングという。

2.2 グロー放電

グロー放電は数百Pa程度の真空内におかれた一対の電極間に高電圧を印加したときに生じる気体放電の一種である。生成するプラズマには、イオン化した放電ガスが陰極表面に衝突するときに生じる電子が常に供給されるので、グロー放電は持続型の放電である。

平行平板電極を用いたときの放電の電流-電圧特性を図1に示す。図のE-F間は正規グロー放電領域とよばれる領域で、電流が増加すると陰極点面積も増大し電流密度が一定に保たれるため電圧増加はない。この領域では陰極面のスパッタリングはほとんどなく、放電ガスのスペクトルだけが観察される。F点を過ぎると異常グロー放電とよばれる領域にはいる。異常グロー放電領域では陰極面全体が陰極点となるため、電流の増加は電流密度の増加をともなうようになり、放電電圧は増大する。この領域ではイオン化された放電ガスによる陰極のスパッタリングが起こり、

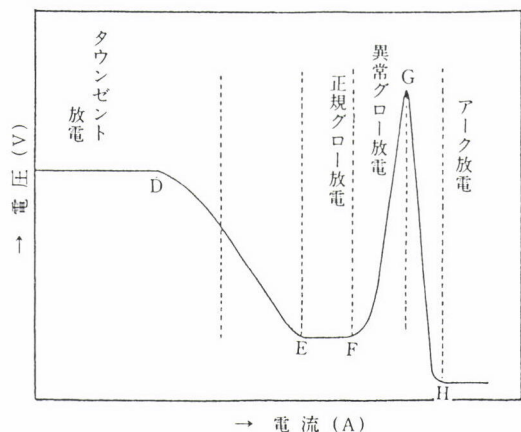


図1 気体放電の電流—電圧特性

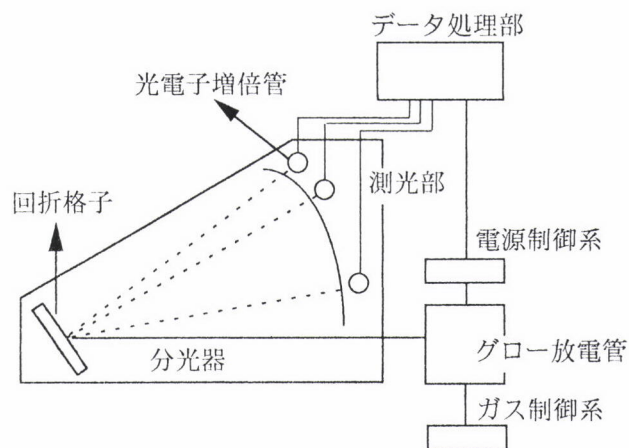


図2 グロー放電発光分光分析装置の構成

陰極物質のスペクトルが観察される。

この現象を利用して異常グロー領域において陰極に分析試料を用いると、分析試料の原子はスパッタリングによって表面から順次グロープラズマ中にたたき出される。たたき出された原子はプラズマ中の負グローと呼ばれる位置で電子との非弾性衝突により励起発光する。この励起発光した光は試料に含まれている元素固有の波長を有しているので、これを分光測定することによって元素分析を行うのがグロー放電発光分光分析法の原理である。

したがって、グロー放電発光分光法では、スパッタリングと励起発光を別の場所で行うことにより、より安定した励起を可能にしている。これはスパッタリングを用いる二次イオン質量分析法など他の手法と異なるグロー放電発光分光法の大きな特徴となっている。

2.3 装置

グロー放電発光分光分析装置は図2に示すように、光源であるグロー放電管、放電管で放出された光を各元素のスペクトルに分光する分光器、分光されたスペクトルの強度を測定する測光部およびデータ処理部からなる。分光器以降は通常の発光分光分析法とほぼ同じであるので、ここではグロー放電管について簡単に説明する。

現在広く用いられているグロー放電管は、グリムによって開発された中空陽極型グロー放電管(グリムランプ)である。グリムランプの基本的な構造を図3に示す。グリムランプの特徴は、陰極に接する試料と中空陽極管端面の間隔を十分に小さくし(0.1~0.3mm)、この領域と陽極管外周面—陰極間を高真空に保つことである。これにより陽極管端面—試料間および陽極—陰極間の放電が阻止され、放電は陽極管内面と陽極中空部に面する試料表面の間だけで起こる。その結果放電条件を最適化することにより、分析試

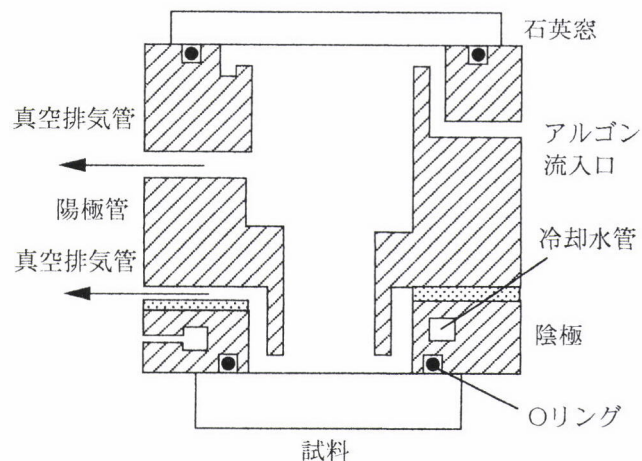


図3 中空陽極型グロー放電管の基本構造

料は陽極管内面に相当する部分だけが均等にスパッタリングされる。

分析操作は簡単で、試料を陽極管と対面させ、Oリングを介して陰極面に押し付けて設置する。これにより放電管内は大気と遮断され真空排気される。その後放電管内に放電ガスを導入し、所定の圧力にした後、陽極—陰極間に数100~1000V程度の電圧を印加するとグロー放電が生じ、試料に含まれる元素のスペクトルが測定される。一般に陽極管の内径は2~8mmであり、この大きさが分析面積となる。また放電電圧、ガス流量を変えることによりスパッタリング速度を制御することができる。なお、放電ガスには通常Arが用いられるが、Fなど励起電圧の高い元素にはNe—Ar混合ガスを用いる必要がある。

分析試料は陰極面のOリングを覆うことができる大きさであればよい。ただし試料は放電管の真空シールになること、試料—陽極管端面の距離は一定に保たれねばならないこと、試料自体が陰極になることなどのため、真空にひか

れることによって変形しない程度の厚さを持った平行平板で、導電性を有することが必要である。

グロー放電発光分光分析法ではスパーク放電発光分光分析法における対電極のような交換を必要とする電極がないので、検量線の校正作業を省くことができるという利点がある。しかし長期にわたる使用により分光器入射窓の汚れが心配されるときや、陽極管を交換したときなどは校正が必要になる。

3 定量分析法と定量精度

グロー放電は極めて安定な持続型の放電である。また減圧下での放電であるためスペクトルの自己吸収がないこと、スパッタリングを用いる方法であるため選択放電現象が少ないことなどの優れた特徴がある。このため鋼中元素の定量分析への応用が数多く報告されている。

バルク組成の定量分析には一般に標準試料群を使用した検量線法が用いられる。標準試料としては基準化学分析法によって分析された鉄鋼認証標準物質(例えば日本鉄鋼連盟製機器分析用標準試料など)が用いられる。

グロー放電発光分光分析法における定量精度に関しては、スパーク発光分光分析法のような共同実験を行って定量精度を求めたものはないが、我妻ら¹⁾が日本鉄鋼連盟蛍光X線分析用二元系合金標準試料FXSシリーズ²⁾を用いて検量線を作成し、市販のステンレス鋼の多元素定量を行った結果を表1に紹介する。表1に示す結果は、広い濃度範囲にわたる供試料が単純二元系標準試料により作成された

表1 市販ステンレス鋼の合金元素分析結果¹⁾

Sample	Atomic Ratio			
	Mn/Fe	Ni/Fe	Cr/Fe	Mo/Fe
SUS-410L	(0.010) 0.014±0.001	(0.001) N.D.	(0.163) 0.179±0.008	(0.001) N.D.
SUS-430	(0.010) 0.015±0.002	(0.005) N.D.	(0.230) 0.254±0.012	(0.001) N.D.
SUS-304	(0.029) 0.031±0.001	(0.249) 0.242±0.012	(0.342) 0.353±0.013	(0.003) N.D.
SUS-304	(0.025) 0.026±0.002	(0.127) 0.119±0.008	(0.304) 0.315±0.020	(0.002) N.D.
SUS-304L	(0.025) 0.026±0.002	(0.156) 0.149±0.007	(0.306) 0.319±0.019	(0.002) N.D.
SUS-321	(0.024) 0.024±0.002	(0.140) 0.133±0.008	(0.279) 0.307±0.017	(0.002) N.D.
SUS-316	(0.022) 0.018±0.001	(0.161) 0.154±0.007	(0.290) 0.279±0.016	(0.020) 0.024±0.002
SUS-316	(0.029) 0.028±0.002	(0.151) 0.138±0.008	(0.269) 0.283±0.016	(0.023) 0.028±0.002
SUS-316L	(0.027) 0.024±0.003	(0.222) 0.209±0.007	(0.300) 0.319±0.019	(0.024) 0.031±0.004
SUS-309S	(0.030) 0.036±0.003	(0.236) 0.220±0.011	(0.426) 0.467±0.029	(0.002) N.D.

() : 日本鉄鋼協会II蛍光X線分析分科会の共同実験による分析値

検量線で分析されたものであり、グロー放電発光分光分析法ではプラズマ中での干渉効果が小さい、すなわちマトリクス効果が小さいことを示している。

4 深さ方向分析

グロー放電発光分光分析法ではスパッタリングが表面から深さ方向に順次なされるので、連続的に分光測定を行うことにより表面から深さ方向に元素の濃度分布を分析することができる。同様の深さ方向分析は表面分析法である二次イオン質量分析法やオージェ電子分光法で行われているが、これらの表面分析法に比べてグロー放電発光分光分析法は超高真空を必要とせず、またスパッタリング速度を大きくすることができることから、迅速な深さ方向分析が可能である。さらに極表面から100μm程度までの広い深さ範囲で深さ方向分析ができること、数mmの領域で平均的な深さ方向濃度分布が得られるという特徴を持っている。

この特徴を生かして、鉄鋼では電気合金めっき鋼板のめっき層合金組成およびめっき付着量の分析や、めっき／鋼板界面の分析などに広く工程分析として用いられている。

深さ方向分析を行ううえでは深さ方向の分解能が重要になる。深さ方向の分解能を高くするためにはスパッタリングを分析面内で均一に行い、分析面のスパッタ形状を平滑に維持しなくてはならない。スパッタ形状は放電電流、放電電圧および放電ガス圧などの放電条件によって影響を受ける。そこで均一に蒸着あるいはめっきされた試料を用いて放電条件を変えたときのスパッタ形状を測定することにより最適な放電条件を選定することが重要である。一般にはスパッタ深さに対する相対的な分解能は約25%程度である³⁾。

深さ方向の定量分析を行うときに考慮しなくてはならないのは、深さ方向に組成が変化すると、それにとまってスパッタリング速度が変化することである。例えば亜鉛(Zn)－鉄(Fe)合金電気めっき鋼板では、Znのスパッタリング速度はFeに比べて5～6倍速いので、深さ方向にZn濃度が増加するとスパッタリング速度が大きく変化する。このためスパッタリング時間は直接スパッタリング深さに対応しなくなり、そのままでは真の深さ方向定量プロファイルが得られなくなる。

これに対して濃度とめっき付着量が既知の基準試料を測定し、あらかじめ濃度比とスパッタリング速度および強度比の二つの検量線を作成しておき、実試料で測定される発光強度のスパッタリング時間による変化を、各元素の深さ方向濃度分布に変換する方法が確立されている⁴⁾。

具体的にはあるスパッタリング時間におけるZnとFeの

発光強度比より、濃度比—発光強度比の検量線によってZnとFeの濃度比を求める。この濃度比から濃度比—スパッタリング速度の検量線を用いて、その深さでの組成に対するスパッタリング速度を求める。得られたスパッタリング速度に測定のスプリング間隔を乗じるとスパッタ量が得られる。測定開始から任意の時間までのスパッタ量を積算すれば、その時間までのスパッタ量すなわちスパッタリング深さが得られ、スパッタリング時間を深さに変換することができる。

この方法で得られたZn-Fe合金電気めっき鋼板のめっき層深さ方向プロファイルはSIMSで得られた結果と比較して図4に示す。両法の深さ方向プロファイルはほぼ同等の濃度、深さ方向分解能であるが、分析時間はそれぞれ約4分、60分であり、グロー放電発光分光分析はSIMSに比べて約15倍迅速に分析することができる。

この方法は類似した組成の基準試料を用いることにより分析の正確さを保証した方法であるが、一方、成分系ごとに多数の基準試料を準備する必要がある。

これに対して各元素の見かけ上の発光収率(単位重量あたりの発光強度)を実験的に求めておき、この発光収率を用いて各元素の単位時間あたりの発光強度から直接各元素のスパッタ量を求め、めっき層中の各元素の深さ方向濃度分

布に変換する方法も確立されている^{3,5,6)}。

具体的には元素 n の発光収率 R_n は(1)式で与えられる。

$$R_n = \int_t^{t+\Delta t} I_n dt / \int_t^{t+\Delta t} q_m C_n dt \quad \cdots \cdots (1)$$

I_n : 元素 n の発光強度 q_m : マトリクスのスパッタリング速度 C_n : 元素 n の濃度

(1)式で与えられる R_n を基準試料を用いて実験的に求めておけば、深さ方向分析の任意の時間 t から Δt 間にスパッタリングされる元素 n の重量 ΔW_n および濃度 C_n は(2)、(3)式で与えられる。

$$\Delta W_n = \int_t^{t+\Delta t} I_n dt / R_n \quad \cdots \cdots (2)$$

$$C_n = \Delta W_n / \sum \Delta W_n \quad \cdots \cdots (3)$$

得られた ΔW_n を元素 n の密度で除し、全元素について積算することによりスパッタリング深さを求めることができる。

この方法は発光収率がマトリクスに依存せず一定であるということが前提になるが、複雑な基準試料群を必要としない簡便な方法である。

この方法で得られたZn-Fe合金二層電気めっき鋼板のめっき層深さ方向プロファイルを図5に示すが、実用的には十分な精度で深さ方向プロファイルが迅速に得られている。

これら合金電気めっき鋼板めっき層の深さ方向分析以外にも、極表面の分析を含めて多くの深さ方向分析結果が報告されている。

表面分析への応用例として図6に極低炭素鋼板を研磨した後、露点 -40°C の水素雰囲気中で 700°C 、5時間の焼鈍を行った試料の、表面から100nmまでの深さ方向分析を行った結果を示す⁷⁾。最表面の珪素(Si)の偏析、それにつづくマンガン(Mn)の偏析などが明瞭に分析されている。ここでも分析時間は1分以内であり、他の表面分析法に比べてはるかに迅速な深さ方向分析が可能になっている。

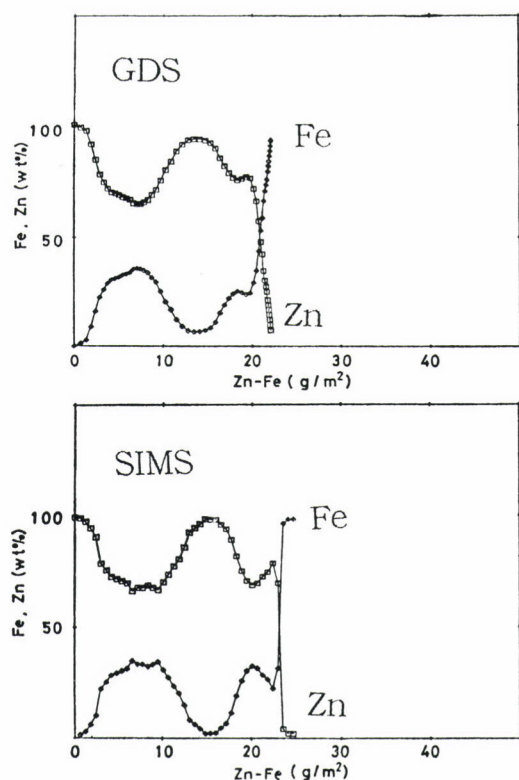


図4 GDSおよびSIMSによるZn-Fe合金電気めっき層深さ方向分析結果⁴⁾
(横軸は表面からのめっき付着量を示す。)

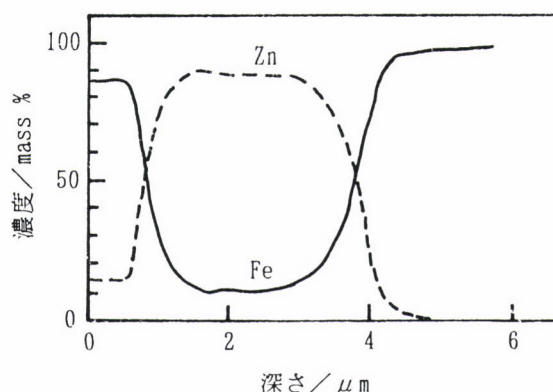
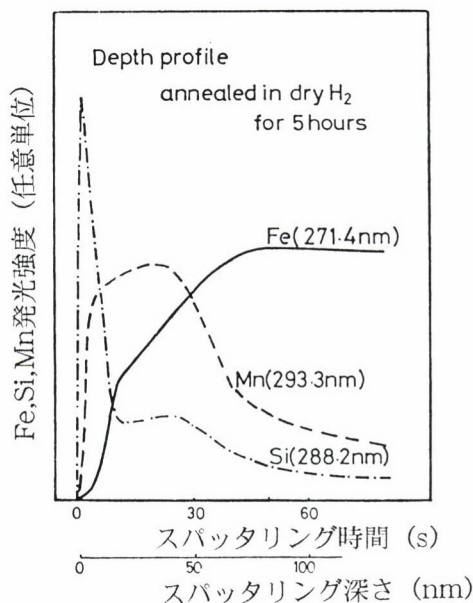


図5 Zn-Fe合金二層型電気めっき鋼板の深さ方向分析例³⁾

図6 極低炭素鋼板表面偏析の深さ方向分析例⁷⁾

5 最近の技術開発動向と課題

グロー放電発光分光分析法は放電が極めて安定しており、得られるスペクトルのS/N比も大きく、スペクトルの自己吸収も少ないといった利点を持つ光源である。そのため高精度、高安定性を持つ工程分析法になる可能性があり、現在も開発が進められている。また、より高感度な分析法としてグロー放電管を質量分析装置に組み込んだグロー放電質量分析法(Glow Discharge Mass Spectrometry: GDMS)による鋼中微量成分の分析に関する研究も進められている⁸⁾。

バルク組成の工程分析法として考えると、グロー放電発光分光分析法は真空測定であるためスパーク放電発光分光分析法に比べて分析所要時間が長いことが問題であり、今後の開発が待たれるところである。

一方、グロー放電発光分光分析法は鉄鋼業では迅速な深さ方向分析装置としてめっきラインの機側に設置され、日

常分析装置として実用化されている。分析操作も簡単であるので自動化も進められている⁹⁾。

近年、グロー放電管の印加電圧として、従来の直流電源以外に高周波電源を用いる方法¹⁰⁾が利用されはじめている。高周波電源を用いると、プラズマ中でのイオン化した放電ガスと電子の移動度の違いによって、試料表面に負のバイアス電圧が発生する。このバイアス電圧が生じるために従来の直流電源では分析できなかった有機被膜や厚い酸化膜においても放電が持続し、深さ方向分析ができるようになった。高周波グロー放電については現在も放電および分光特性の解明が進められており¹¹⁾、標準試料の検討も含めて有機被膜や厚い酸化被膜の定量分析法の開発は今後の課題である。

(次回「放射化分析」)

参考文献

- 1) K. Wagatsuma and K. Hirokawa: Anal. Chem., 56 (1984), 908.
- 2) 鉄鋼の工業蛍光X線分析方法: 日本鉄鋼協会編, (1973), 175.
- 3) 鈴木堅市: 材料と環境, 42 (1993), 384.
- 4) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, 72 (1986), 1767.
- 5) 辺見直樹, 中島一二, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と鋼, 70 (1984), S296.
- 6) 山崎修一, 鈴木堅市, 森 隆, 大坪孝至: 分析化学, 35 (1986), 673.
- 7) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, 69 (1983), 1344.
- 8) 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑: 日本金属学会誌, 58 (1994), 526.
- 9) 妻鹿哲也, 片山道雄: 材料とプロセス, 6 (1993), 349.
- 10) R. Payling, D. G. Jones and S. A. Gower: Surf. Interface Anal., 20 (1993), 959.
- 11) 我妻和明: 材料とプロセス, 10 (1997), 1484.

(1998年6月22日受付)