総合論文

発光分光分析用グロー放電プラズマ励起源の新しい制御法

我 妻 和 明¹

New techniques for controlling the excitation source in glow discharge optical emission spectrometry

Kazuaki WAGATSUMA¹

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

(Received 24 December 2002, Accepted 26 February 2003)

This paper describes three advanced detection techniques in glow discharge optical emission spectrometry: (a) an applied voltage modulation method for a d.c.-powered glow discharge emission source, (b) a bias-current introduction method and (c) an amplitude modulation method for an r.f.-powered glow discharge emission source. In the applied voltage modulation method, an alternating component superimposed on a d.c. bias voltage is applied to the excitation source. Only the emission component corresponding to the alternating frequency can be selectively detected at very low noise levels with a lock-in amplifier, thus contributing to an improvement in the signal-to-noise ratio. In the bias-current introduction method, a d.c. current driven by the self-bias voltage is conducted through the plasma body by connecting a low-pass filter circuit and a load resistor with the glow discharge lamp. The electrons introduced into the plasma can cause various excitation processes more actively and, as a result, the emission intensities increase, which yields a better detection limit in the quantitative analysis. In the amplitude modulation of an r.f. voltage, the emission detection with a lock-in amplifier enables the measurement to be performed with a better signal-to-noise ratio, whereas the sputtering rate and the sampling amount are reduced. This method can be successfully applied to determine depth elemental composition of nm-order thin films.

Keywords : atomic emission spectrometry; glow discharge plasma; lock-in amplifier; bias current; voltage modulation; amplitude modulation; signal-to-noise ratio; signal-to-background ratio; detection limit.

1 緒 言

固体試料を直接分析する手法は、「試料前処理が簡単で汚染が少ない」、「迅速に分析結果を得ることができる」などの利点がある反面、「定量基準となる標準試料を得ることが難しい場合がある」、「サンプリング過程が複雑で試料量を正確に規定できない」など、定量分析にとっては大きな問題点があることも事実である。それゆえ、現行の公定分析法の大多数は試料の分解溶解を必要とし、またそれにより分析値のトレーサビリティ・正確さ保証を行って

る。

しかし、品質・工程管理に際しては固体試料の直接分析法を必須とする分析要請があり、この分析では公定分析法ほどの正確さ・精度保証は求められないものの、迅速な分析値提供が第一義に求められている¹⁾。グロー放電発光分光法^{2)~4)}は、レーザー発光分光法やレーザーアブレーション ICP 発光分光法と並んで固体試料を対象とした分析法である。グロー放電プラズマは極めて安定に動作し、その発光スペクトルは高い signal-to-background ratio (SBR) を持つことから、本質的に微量分析に適する発光励起源であると考えられるが、本法を上記の実用工程管理分析法とするためには、更に解決されなければならない課題を残し

¹ 東北大学金属材料研究所: 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

ている．特に検出感度の向上は最も重視すべき問題である．

2 なぜ高感度励起源が必要とされるか

鉄鋼産業に代表される素材製造業においては，その品質・工程管理に際して固体試料の直接分析法が広範に使用されており，製造過程全般に対して不可欠な分析情報を提供している．同分野では，現行法としてスパーク放電発光分析法（カウントバック発光分析法）が広く普及しており，ルーチン分析法として確固たる地位を占めている⁵⁾．この方法は，主成分から不純物元素までの多元素同時定量を迅速に行うことができる優れた性能を有し，現在の素材産業の基盤を支える分析技術であるといっても過言ではない．しかし，将来を展望した場合，不純物元素の低減化が更に進むことは必至であり⁶⁾，現行の工程管理分析法では測定感度や分析精度の面では対応できなくなる可能性がある．このような現状を考慮すると，新たな工程管理分析法の構築が実際分析の研究課題として取り上げられるべきであり，固体試料直接分析法の研究開発の重要性が高まるものと考えられる⁷⁾．

本稿では，グロー放電発光分析法の検出感度を向上させるために開発した，以下に示すグロー放電プラズマ制御法に関して，その原理，装置及び分析応用に関して報告する．

- (1) 印加電圧変調型の直流グロー放電プラズマ励起源^{8)~10)}
- (2) バイアス電流制御型の高周波グロー放電プラズマ励起源^{11)~14)}
- (3) 振幅変調型の高周波グロー放電プラズマ励起源¹⁵⁾

3 印加電圧変調型の直流グロー放電プラズマ励起源^{8)~10)}

Fig. 1 は，直流グロー放電管に印加される電圧波形を示したものである．通常測光法では Fig. 1(a) に示すように，直流電圧 (V_0) を供給し一定の放電条件下で測定を行う．一方，印加電圧変調法では Fig. 1(b) に示すように，ベースとなる直流バイアス電圧 (V_0) に交流電圧 (ΔV) を重畳した電圧波形（方形波）を放電管に供給する．この放電電圧によりグロー放電プラズマで起こるスパッタリング及び励起過程は，周期的に変動し，放電管から発せられる光強度は，加えられた交流電圧の周波数に従って変調を受ける．発光光の変調成分は，ロックインアンプを使用する測定法により選択的に検出することができ，このとき設定周波数以外の雑音成分は完全に除去することができるため，良好な signal-to-noise ratio (SNR) で発光強度を評価することができる．また，交流電圧の振幅値を適切に選択することにより，試料原子からの発光を高い SBR で測定する

Fig. 1 Voltage pattern for a conventional method (a) and an applied voltage modulation method (AVM) (b)

Fig. 2 Performance of the signal detection with a lock-in amplifier

ことができる．このような特性により，印加電圧変調型の励起源はグロー放電発光分析法の高感度化及び高精度化に寄与することが期待できる．

Fig. 2 は，ロックインアンプの動作原理を模式的に示したものである¹⁰⁾．ロックインアンプは位相敏感検波法により，参照信号により与えられる周波数と位相に対応する成分を測定全信号から選択してその強度を表示する．このとき参照周波数以外の成分は検出されない．ロックインアンプは非常に狭帯域のバンドパスフィルターと考えることができ，帯域が 0.01 Hz 程度の測定が容易にできる¹⁶⁾．また，ロックインアンプは優れた信号分離能力を持ち，本研究に使用したデジタル変換型（digital signal processor）ロックインアンプの場合，目的信号強度に対して雑音成分が 100

Fig. 3 Schematic block diagram of the apparatus employed for the applied voltage modulation method

Fig. 4 Model of the emission processes for sample species and plasma gas species

dB (10^5 倍) 程度共存しても検出が可能である¹⁶⁾.

Fig. 3 は、本法の測定装置のブロック図を示したものである。グロー放電管に供給される放電電力は、直流安定化電源とそれに並列に接続された電力増幅器により作られる。直流バイアス電圧 (V_0) は直流電源により、交流電圧 (ΔV) の波形、周波数、波高値は電力増幅器を制御する波形発生器からの信号によりそれぞれ独立して決めることができる。放電管よりの発光スペクトルは走査型分光器により分光され発光強度として測定され、ロックインアンプにより参照周波数に同期する発光強度のみが選択的に検出される。Fig. 4 は、励起種が受ける電力変調の様子を模式的に示したものである。プラズマガスであるアルゴンの発光

強度やバックグラウンド発光強度は主に励起過程のみが電力変調の影響を受けるのに対して、試料原子 (M) の発光強度はスパッタリング過程と励起過程の両者が電力変調の影響を受ける。したがって、試料原子の発光強度はロックインアンプ出力では強調されて測定される。Fig. 5 は、178 nm 付近の鉄のスペクトルを通常測光法と印加電圧変調法で測定した結果を示したものである。Ar II 178.81 nm, Ar II 178.57 nm, Fe II 178.68 nm, Fe II 178.53 nm の発光線が見いだせるが、アルゴンに対する鉄の相対発光強度は、印加電圧変調法を用いた場合に 1.5 倍程度増大する。この効果はグロー放電発光分析において SBR の改善に寄与する。

印加電圧変調法の定量分析への応用例として鉄鋼中のリンの分析について示す。鉄鋼におけるリンの分析線として、発光強度や分光干渉の有無を考慮して P I 177.49 nm を選択した。Fig. 6 は、印加電圧変調法で測定したリンの検量線とそれぞれの測定点の相対標準偏差 (測定回数 8~10) を示す。この測定のために最適化された実験パラメーター、変調周波数、バイアス電圧、交流電圧波高値及びロックインアンプの時定数を Fig. 6 の説明文中に示す。この検量関係より測定の実検出限界を決めることができ、その結果は 3×10^{-4} mass% (3 mass ppm) であった。但し、検出限界をバックグラウンド位置 177.54 nm での発光強度変動の標準偏差の 3 倍に相当するリン含有量として定義した。

Fig. 5 Emission spectra of an iron sample obtained with a conventional amplification method (a) and the applied voltage modulation method (b)

After Ref. (10). Discharge voltage: 450 ± 60 V; modulation frequency: 205 Hz; plasma gas pressure: Ar at 530 Pa

4 バイアス電流制御型の高周波グロー放電プラズマ励起源^{11)~14)}

Fig. 7は、測定に使用した中空陽極型グロー放電管に高周波電力を印加した場合のプラズマの状態及び電圧分布を模式的に示したものである。高周波電力をブロッキングコンデンサー (C_1) を介して放電管に接続した場合、大きな電圧降下を伴う陰極暗部とほぼ均一な電場分布を示す負グロー部が生じ、陰極近傍に自己バイアス電圧と呼ばれる直流分の電圧が誘起される。これは、プラズマ内で電子と正イオン粒子の移動度に大きな差異があることに起因する現象であり、結果として陰極は接地した陽極に対して負の電位を与えられることになる¹⁷⁾。Fig. 7の右図は、直流放電の場合のプラズマの電位分布を示したものであるが、高周波印加の場合においても自己バイアス電圧 (V_0) のために同様なパターンを示すものと考えられる。すなわち、陰極近傍に陰極暗部と呼ばれる大きな電圧降下を伴う部分ができ、正イオンに運動エネルギーを供給して電子放出やスパ

Fig. 6 Calibration curve of the lock-in output at P I 177.49 nm and their relative standard deviations (RSD)

After Ref. (10). Discharge voltage: 500 ± 60 V; modulation frequency: 205 Hz; plasma gas pressure: Ar at 530 Pa; time constant of lock-in amplifier: 10 s (24dB/oct)

ッターリングの駆動力となる。

バイアス電流制御型の高周波グロー放電プラズマ励起源は、放電管に外部負荷を接続することにより、自己バイアス電圧による直流電流（以後、バイアス電流と呼ぶ）を誘起させ、プラズマの電子密度の増大をもたらすものである。

Fig. 8は、本放電管の電極部分の模式図である。先に述べたように、プラズマ内には自己バイアス電圧と呼ばれる直流分の電圧が誘起される。コイル (L_1) 及びコンデンサー (C_2) から構成されるローパスフィルター回路（遮断周波数 300 kHz）を介して、直流電圧を測定すると、この自己バイアス電圧を評価することができる。更にこの回路に可変抵抗器 (R) を接続すると、自己バイアス電圧に起因する直流電流が放電プラズマをその一部とする電気回路に流れる。この電流は接地中空陽極より試料電極方向に流

Fig. 7 Self-bias voltage induced in an RF glow discharge plasma and the voltage distribution in the plasma

Fig. 8 Schematic diagram of the apparatus employed for a bias-current introduction method

Fig. 9 Spectra of a Fe-0.97 wt.% Mn sample in the wavelength range from 395.7 to 408.2 nm at d.c. bias current of 28.7 mA (b) and no bias current (a)

Ar pressure: 330 Pa (2.5 Torr); r.f. discharge power: 80 W

れ、中空陽極より電子が新たにプラズマ中に供給される。その結果として、プラズマの放電特性に大きな変化を与え、その電子密度増大により発光励起に関して高輝度化を実現することができる。

Fig. 9 は、Fe-0.97 mass% Mn 試料を用いた場合の、マンガン原子の三重項共鳴線の波長近傍のスペクトルを測定したものである。通常の 80 W 高周波放電プラズマ (a) と比較してバイアス電流を 28.7 mA 流した場合 (b) には、マンガン原子線の発光強度は 10 倍以上増大することが認められる。また、この波長領域にある鉄の原子線も強度が

増加するが、アルゴンイオン線強度は減少する傾向にある。更に、Fig. 9 から直接には読み取れないが、バイアス電流によるバックグラウンド強度も増加することが観察される。しかし、その増加割合はマンガン原子線と比較すると小さく 2 倍程度である。したがって、バイアス電流の導入によりマンガン発光強度の SBR は上昇し、同時に発光強度の増大はその測定変動係数の低下をもたらす。このような特性は発光分析における検出限界の改善に寄与するものであり、バイアス電流導入法を用いて分析線の発光強度を高めることにより、微量成分元素の定量分析に適用できるものと期待される。

バイアス電流制御型の高周波グロー放電プラズマ励起源において観測される発光強度の増感効果は、Mn I 403.08, Mn I 403.31 及び Mn I 403.45 nm ばかりでなく、比較的低い励起エネルギーを持つ中性原子線で顕著であり、Al I 394.40 nm, Al I 396.15 nm, Cr I 425.43 nm, Cr I 427.48 nm, Cr I 428.97 nm, Cu I 324.75 nm, Cu I 327.40 nm, Fe I 371.99 nm, Fe I 373.71 nm, Fe I 374.56 nm, Fe I 374.83 nm, Ni I 341.48 nm, Ni I 351.15 nm, Ni I 352.45 nm 等で確認されている^{11)~14)}。グロー放電発光分析法ではほとんどの金属元素の分析線として中性原子の共鳴線が使用されている¹⁸⁾。これらのスペクトル線は、いずれもバイアス電流導入法により感度増大が実現されるものであるため、本法は広範な試料の定量分析に適用できるものと考えられる。バイアス電流は数十 mA 程度であり、極めて多数の電子が放電管内部に導入される。電子の流れは接地電極から試料方向であるため電子はほとんど加速されない。それはプラズマ電位 (10 V 程度) である¹⁷⁾。これら低速電子は励起断面積が比較的大きく、プラズマ内の励起に重要な役割を果たすものと考えられる。低速電子は、それが関係する励起衝突において比較的低い励起エネルギーの励起種を作り出すことが予想される。上記の原子共鳴線の強度増大が顕著である原因は、このような電子の持つ運動エネルギー特性により説明することができる。

Fig. 10 は、高周波電力 80 W における Mn I 403.08 nm 発光強度のバイアス電流に対する依存性を示したものである。マンガン発光強度は 35 mA 程度までバイアス電流の増加とともに上昇し、その後減少に転じるが、発光強度は最大で 23 倍の増大が認められる。この場合、バイアス電圧はバイアス電流の増加に従って徐々に減少する。これは負荷の接続によってバイアス電圧の降下分が直流電流として消費されるためである。バイアス電圧の降下は電極シース部分での両電極間電位差を小さくするため、放電プラズマを不安定とする原因となる。また、スパッタリングを駆動する加速電圧も低下するため、試料のサンプリング量も減少する。このような負要因があるために、Fig. 10 のような発光線強度のバイアス電流依存性が発現するものと考え

Fig. 10 Variation in the emission intensity of the Mn I 403.08 nm line as a function of the d.c. bias current conducted

R.f. forward power: 80 W; Ar pressure: 233 Pa(2.5 Torr); sample: Fe-4.02 mass% Mn alloy

Fig. 11 Calibration curves of the emission intensity at Mn I 403.08 nm at d.c. bias currents of 34.6 mA(square) and 0 mA(circle)

R.f. power: 80 W, 13.56 MHz; Ar pressure: 332 Pa(2.5 Torr); sample: FXS Fe-based binary alloys (The Iron and Steel Institute of Japan)

えられる。

Fe-Mn 二元合金標準試料を用いて検出限界を算出した。バイアス電流を導入しない通常の高周波放電と自己バイアス電流を 34.6 mA に設定した場合の Mn I 403.08 nm 発光強度とマンガン含有量の検量関係を調べた。Fig. 11 は、その結果であり、良好な直線関係が得られた。スペクトル線が存在しない 402.80 nm で計測したバックグラウンド強度の標準偏差の 3 倍に相当する量を検出限界として算出したところ、 7×10^{-4} mass% (7 mass ppm) であった。この値はバイアス電流を導入しない場合と比較して 20 倍の検出限界の向上を意味する。

5 振幅変調型の高周波グロー放電プラズマ励起源¹⁵⁾

グロー放電発光分析法は陰極スパッタリングにより試料導入が行われることから、試料の深さ方向元素分布を得る方法として広範に用いられている。そのサンプリング速度は比較的大きく $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であるため、従来は比較的厚い皮膜の分析に適用されてきた。最近、薄膜の作製技術が進歩し、また薄膜状物質をベースにした様々な新機能材料の開発の進展により、厚さが 10~100 nm 程度の極薄膜の分析の必要性が高まってきている。グロー放電発光

分析法を極薄膜の分析に適用するためには、スパッタリング速度の制御と分析感度の向上が重要な研究課題であり、スパッタリング速度を従来法より 1 けた低下させた条件での測定が求められる。放電管に印加する電力を抑えることにより上記のスパッタリング条件を得ることは可能であるが、サンプリング量も低下し発光強度が減少することから、分析感度の低下をもたらす好ましくない。

本稿では、高周波グロー放電プラズマにおいて高周波電力を振幅変調することによりスパッタリング速度を抑制し、かつ、変調測光法を適用して検出感度を改善する新しい測定法を紹介する。

Fig. 12 は、放電管に供給される 13.56 MHz 高周波電圧波形を測定したものである（高周波電圧は 1 秒間に 13.56×10^6 回交番する電圧波形を持つが、この図のスケールでは帯状となって現れている）。通常、測光法では図 (b) で示すように、尖（せん）頭電圧 (V_0) が一定の電圧波形を使用するが、本法では尖頭電圧を周期的に変動させる図 (a) で示す電圧波形を使用する。この尖頭電圧（高周波電圧の振幅値）は放電管に印加する高周波電力を規定

Fig. 12 Wave pattern of radio-frequency voltages with a 2 Hz amplitude modulation (a) and without an amplitude modulation (b)

するものであり、試料のスパッタリング量や発光強度を決める実験因子である。振幅変調法は、高周波尖頭電圧に同期して変化する発光強度を検出する方法である。グロー放電管に電力を供給する高周波電源の電力制御回路に、波形発生器からの正弦波信号を入力することにより高周波の振幅値を周期的に変動させる。この場合、波形発生器の入力信号の周期、波高値及びオフセット電圧により、出力高周波の尖頭電圧及び変調度を定めることができる。測定された発光強度の中に含まれる変調成分はロックインアンプにより選択的に検出される。検出部は「電圧変調型の直流グロー放電プラズマ励起源」で使用したものと同様の装置構成であり (Fig. 3 参照)、その説明は省略する。変調度 (degree of modulation, DM) として次の式を定義する。

$$DM = (V_{\max} - V_{\min}) / V_{\max} \times 100 (\%)$$

ここで、 $V_{\max}$ 及び $V_{\min}$ は高周波電圧の最大、最小値である {Fig. 12(a) 参照}。DM = 0 の場合には通常の高周波放電の電圧波形であり、DM = 100 の場合には間欠型の放電を与える電圧波形である。

Fig. 13 Variation in the emission intensity of Ni I 352.4 nm measured with a DSP lock-in amplifier as a function of the degree of modulation

After Ref. (15). Argon pressure: 400 Pa; r.f. power: 70 W at the maximum; peak-to-peak voltage: 445 V at 70 W; modulation frequency: 2 Hz

試料としてはニッケル板を用い、Ni I 352.45 nm を分析線として発光強度とそれに対応するスパッタリング速度を測定した。Fig. 13 と Fig. 14 は、それぞれ $V_{\max}$ を 450 V に固定した場合に (高周波電力 70 W に相当)、実験パラメーターである DM と発光強度及びスパッタリング速度の関係を示したものである。発光強度は変調周波数に同期したロックインアンプ出力値である。スパッタリング量は DM の増大とともに減少しているが、変調測光法によるニッケル発光強度は逆に大きくなる。この変化は、DM の増大により全サンプリング量は減少するが、発光強度中の変動成分は増加することに起因している。この結果は、低スパッタリング速度/少サンプリング量となる条件において、本法は極めて有効な測定手段となり得ることを示している。

Fig. 15 と Fig. 16 は、それぞれ三つの異なった DM (8, 22, 35%) において、Ni I 352.45 nm 及び Ar I 420.01 nm の発光強度の時間変化を記録したものである。電圧振幅変調による Ni I 352.45 nm の発光強度の変化量は DM とともに増大するが、DM = 35% のときには、高周波電圧が $V_{\min}$ になるタイミングで Ni 発光強度がほぼゼロとなる部分が現れる。これは、放電自体が停止するからではなく、

Fig. 14 Variation in the sputtering rate as a function of the degree of modulation

The experimental conditions are the same as in Fig. 13.

スパッタリング速度がほとんどゼロに近い状態になるために起こると考えられる。実際、Ar I 420.01 nm の発光強度の変化において対応する部分では、Ar I の発光強度を確認することができる。すなわち、この部分はガスの発光線のみがプラズマから放射されている状態である。グロー放電プラズマにおける陰極スパッタリングでは、スパッタリング現象が起こるのに必要な閾（いき）値電圧があることが報告されている。DM = 35% のとき、高周波電圧が $V_{\min}$ になるタイミングで直流バイアス電圧を測定すると、125 V まで減少することが見いだされ、スパッタリング閾値電圧を下回するためにスパッタリングがほぼ停止する状態となったものと推定できる。DM を 35% 以上としても、Ni I 352.45 nm の発光強度の変化量は DM = 35% の場合とほとんど変わらない。これは DM = 35% 程度でスパッタリング停止領域が顕著に現れるためであり、Fig. 13 のロックインアンプ出力値の変化もよく説明することができる。これは本法における最適実験条件を設定するために考慮すべき特性である。

グロー放電発光分析法では、プラズマはスパッタリングと同時に分析元素の励起源としての役割も果たしているため、最適分析条件の観点からサンプリング速度の選択は事実上制限を受ける。特に、深さ方向分析の分解能を向上さ

Fig. 15 Time dependence of the emission intensity of Ni I 352.4 nm when the degree of modulation (DM) is 8% (a), 22% (b), and 35% (c)

After Ref. (15). Argon pressure is fixed at 400 Pa. R.f. power: 70 W at a maximum; peak-to-peak voltage: 445 V at 70 W; modulation frequency: 2 Hz; A/D sampling interval: 1 ms; A/D sampling number: 5000; low-pass filter: 100 Hz

せる目的で弱い放電条件を使用することは、光強度が低下するために問題がある。このような場合には、良好な分析条件を確保し、同時にサンプリング速度を抑制することができる本法の適用が有効である。

Fig. 17 は、本法で測定したニッケル電気めっき薄膜の深さ方向分析の例である。ニッケルの原子線 Ni I 352.4 nm の発光強度変化をスパッタリング時間とともに記録したものである。(c) は厚さ 63 nm の薄膜を試料とした場合、連続放電による発光強度を通常測光法により得られた結果であり、(a) は同一厚さの試料を振幅変調モード (AVM) で測定したものである。スパッタリング速度の抑制により、深さ方向の情報分解能の向上が実現されることが分かる。また、(b) は厚さ 13 nm の試料であり、振幅変調法を使用することにより極めて薄い皮膜についても良好な SNR を持つ深さ方向分析情報が得られる。

Fig. 16 Time dependence of the emission intensity of Ar I 420.1 nm

The experimental conditions are the same as in Fig. 15.

6 結 言

グロー放電発光分析法を定量分析に応用する場合のプラズマ励起源の制御方法に関する研究を3例紹介した。測定原理は異なるが、いずれの方法もグロー放電発光分析法の分析感度の向上を目指して開発されたものであり、従来法に比較してより優れた分析特性が得られた。発光分光分析に関する基礎研究は、特性のより優れた励起源の開発に要約できる。現行材料分析、特に定量元素分析において発光法が主要分析手段となっている現状を勘案すれば、分光分析用の励起源の研究は不断に推進されるべき課題であると考ええる。

名古屋大学高効率エネルギー変換研究センターの北川邦行先生には多くのご助言及び討論を、また、理学電機工業(株)及び同社応用技術センターの山下昇氏には多くのご援助をいただきました。深く感謝申し上げます。なお、本研究は、日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成金及び同研究会助成金、川崎製鉄21世紀財団研究助成金を受けて実施したものである。

文 献

- 1) 佐伯正夫: “鉄鋼の迅速分析”, (1998), (地人書館).
- 2) R. K. Marcus (Ed.): “*Glow Discharge Spectroscopies*”, (1993), (Plenum Press, New York).
- 3) R. Payling, D. G. Jones, A. Bengtson (Eds.): “*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*”, (1997), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 4) K. Marcus, J. A. C. Broekaert (Eds.): “*Glow Discharge*

Fig. 17 Depth profiles of electroplated nickel layers in the r.f.-AM mode (a) and (b), and in the conventional detection mode (c)

After Ref. (15). Argon pressure: 400 Pa; analytical line: Ni I 352.45 nm; r.f. power: 70 W (at the maximum); modulation frequency: 2 Hz; degree of modulation: 32%

- Plasmas in Analytical Spectroscopy*", (2002), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 5) 日本鉄鋼協会分析技術部会編：“鉄鋼の製造のための分析解析技術”, (2000), (日本鉄鋼協会).
 - 6) 雀部 実：ふえらむ, **4**, 558 (1999).
 - 7) 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会編：“製鋼工程管理分析の高速化と高感度化の研究”, (2001), (日本鉄鋼協会).
 - 8) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56**, 2732 (1984).
 - 9) K. Wagatsuma: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **363**, 333 (1999).
 - 10) K. Wagatsuma: *ISIJ Int.*, **40**, 738 (2000).
 - 11) K. Wagatsuma, H. Matsuta: *Spectrochim. Acta, Part B*, **54**, 527 (1999).
 - 12) 我妻和明：鉄と鋼, **85**, 34 (1999).
 - 13) K. Wagatsuma, H. Matsuta: *Anal. Sci.*, **15**, 517 (1999).
 - 14) K. Wagatsuma: *Spectrochim. Acta, Part B*, **55**, 833 (2000).
 - 15) K. Wagatsuma: *Surf. Interface Anal.*, **26**, 254 (1998).
 - 16) Stanford Research Systems (Ed.): “*DSP Lock-in Amplifier Operating Manual*”, (1993), (Stanford Research Corp., Oxford).
 - 17) B. Chapman: “*Glow Discharge Processes*”, Chapter 6, (1980), (John Wiley & Sons, New York).
 - 18) K. Wagatsuma: *High Temp. Mater. Process.*, **17**, 97 (1998).

要 旨

グロー放電発光分析法における3種類の新しい測定技法について紹介する。その第一は、直流グロー放電管に適用できる印加電圧変調法である。これは一定の直流電圧に交流電圧を重ねさせた放電電圧をグロー放電管に印加するもので、この交流成分により放電プラズマから発せられる発光は強度変調を受ける。この変調成分のみを選択的にロックインアンプで検出することにより、雑音成分を極めて低く抑えて目的の信号成分のみを検出することができる。これによりSN比の著しい改善を実現することができる。第二の方法は、高周波グロー放電管に適用できるバイアス電流導入法である。高周波放電管に誘起される直流の自己バイアス電圧を駆動力として、放電管に直流電流を導入するとその発光強度は増大する。この効果を利用して、発光分析における検出感度を大幅に向上させることが可能となる。最後の方法は、高周波放電管における電圧振幅変調法である。この方法では、高周波電圧の波高値に周期的な変動成分を与えることによって、グロー放電管から発せられる発光は強度変調を受ける。直流印加電圧変調法と同様にSN比の改善が図られると同時に、スパッタリング速度（サンプリング量）は減少させることができる。この方法により、膜厚が極めて薄い場合でもその深さ方向元素分析を容易に行うことができる。