報 文

バイアス電圧制御型高周波グロー放電励起源の分光特性 と発光分析への応用

我 妻 和 明*

Regulating of bias voltage of a r.f.-powered glow discharge excitation source and the emission characteristics

Kazuaki WAGATSUMA*

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

(Received 21 July 1998, Accepted 1 September 1998)

A method to control the bias voltage of r.f.-powered glow discharge plasmas was investigated to improve the detection power in optical emission spectrometry. D.C. voltages applied with an external power supply can induce greater voltage drops at the cathode sheath, thus leading to an increase in the sputtering rate. Further, the voltages also help promote excitation and ionization processes occurring in the plasma; therefore, the emission intensities excited by the plasma are elevated. The detection limit, which was defined as the sample concentration corresponding to three-times the standard deviation of the background intensity, was estimated to be 2.6×10^{-3} m/m% Cu in Fe-Cu binary alloys for Cu I 327.40 nm, when the Ar pressure, the r.f. power, and the d.c. external voltage were set at 800 Pa (6 Torr), 70 W, and 450 V, respectively.

Keywords : optical emission spectrometry; r.f.-powered glow discharge plasma; bias voltage control; self-bias voltage; emission intensity; detection limit.

1 緒 言

鉄鋼業に代表される素材製造業においては、品質・工程管理に際して固体試料の直接分析を必須とする分析要請が存在する。近年、精製技術の進歩に伴い素材中に含まれる不純物元素の低減化がなされ、それに対応できる分析法の改良・開発が必要となっている¹⁾。グロー放電発光分光法は、レーザー発光分光法やレーザーアブレーション誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法と並んで固体試料を対象とした元素分析法である。更に、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 比を持つことから、本質的に微量分析に適する励起源であると考えられる。本法を微量濃度領域の定量分析に適用するためには、プラズマ自体を高輝度化して検出感度を更に向上させる必要がある。このような意図の下に開発した、バイアス電圧制御型の高周波グロー放電管の分光特性について報告する。

高周波グロー放電発光分光法は、絶縁性の試料に対しても適用ができる利点を有し、従来の直流グロー放電に代わって普及しつつある^{2)~5)}。高周波グロー放電におけるカソードシースは自己バイアス電圧により保持されており⁶⁾、この電圧降下が陰極におけるスパッタリング現

* 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

象を支配していると考えられる。自己バイアス電圧は、放電管の構造、放電ガスの種類や圧力、高周波電力等の数多くの実験因子に依存しており⁷⁾、通常の高周波グロー放電管においてはこの電圧は自己安定条件として定まり外部から制御することはできない。しかし、バイアス電圧は実質的にスパッタリング条件を決め、放電プラズマへの試料導入量を定める重要な因子であることを考慮すれば、このような測定系には改善の余地があると考えられる。

本報では、外部の直流電源より混合器を介して直流電圧を高周波プラズマに供給し、バイアス電圧を制御する測定系を組み立て、その分光特性や発光分析に応用した場合の検出感度について検討したのでその結果を報告する。

2 実験

2・1 バイアス電圧制御型高周波グロー放電励起源

グロー放電管は Grimm 型⁸⁾の基本構造を持つもので、絶縁部分以外は真ちゅう製である⁹⁾。中空陽極は内径 8 mm であり、陽極と陰極（試料）間距離は 0.2～0.3 mm となるように調整した。プラズマガスはアルゴン（純度 99.9995%）を使用し、放電管の主排気口に取り付けたピラニ真空計により導入ガス圧を制御した。

Fig. 1 は放電管の電極部分と電源部を模式的に示した

ものである。13.56 MHz の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、生じるプラズマ内に不均一な電場分布が生じ、自己バイア

Fig. 1 R.f. glow discharge plasma excitation source of which bias voltage is controlled by an external d.c. power supply

Fig. 2 Variations in the emission intensity of Ni I 352.45 nm (a), the self-bias voltage (b), and the sputtering rate (c), as a function of the Ar pressure

Sample: nickel plate; r.f. discharge power: 70 W

ス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る⁶⁾。その結果として、陰極(試料)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り、アルゴンイオンに運動エネルギーを供給して電子放出やスパッタリングの駆動力となる。

コイル (L_1) 及びコンデンサー (C_2) から構成するローパスフィルター回路を介して、直流電圧を測定すると自己バイアス電圧を評価することができる。更に、この回路に直流電源を接続し、自己バイアス電圧と並列に外部直流電圧をグロー放電管に供給することが可能である。この直流電圧は高周波電力により誘起された自己バイアス電圧を増強する役割を果たし、その結果としてプラズマに供給される試料量の増大、スペクトル線強度の増加を期待することができる。

高周波電源及び整合器は、新電元工業 SRF-02A, SMB-02M 型 (13.56 MHz, 200 W) を使用し、又直流安定化電源としては菊水電子工業 PAD 1K-0.2L 型 (1000 V/0.2 A) を使用した。ローパスフィルター回路は遮断周波数が数百 kHz となるような回路定数を選択して、市販の部品を使用して自作した。

2・2 試料

分光特性を評価するための試料として、純ニッケル板 (99.8%) を使用した。分析線としては、発光強度が大きくアルゴンのスペクトル線の影響を受けないものとして、Ni I 352.45 nm (3.54 eV) を選択した。更に、プラズマ本体の特性を調べるため、アルゴンの原子線 (Ar I 415.86, Ar I 420.07 nm), 二重項イオン線 (Ar II 427.75, Ar II 454.51 nm), 四重項イオン線 (Ar II 410.39, Ar II 434.81 nm) の発光強度を測定した¹⁰⁾¹¹⁾。更に、検出感度を評価するために、日本鉄鋼連盟、蛍光 X 線分析用標準試料の中から Fe-Cu 二元合金 (FXS-350, 351, 352) を選択し、分析線 Cu I 327.40 nm についてその検量関係と定量下限について測定を行った。これらの試料は、それぞれ銅を 0.2, 0.5, 1.0 m/m% 含む鉄基合金である。

2・3 スペクトル強度測定

使用した分光器は島津製作所 SPG-100UV 型である。この分光器は焦点距離 100 mm, 変形ツェルニターナマウントの波長走査型であり、スリット幅 10 μ m における実効分解能 (スペクトル線半値全幅) は 0.2~0.3 nm である。浜松フォトニクス R-955 型光電子増倍管を使用し、電流/電圧変換器, 電圧増幅器, 更に時定数 5 s の

ローパスフィルターを通じて得られたアナログ信号をスペクトル強度として測定した。

3 結果と考察

3・1 分光特性

高周波グロー放電管を制御する上で重要な実験因子は、高周波電力とアルゴンガス圧である。発光強度は高周波電力の増加に従って単調に増大し直截な変化挙動を示すが、一定電力下におけるアルゴン導入圧についての依存性については検討が必要である。Fig. 2 は高周波電力 70 W における、Ni I 352.45 nm 発光強度 (a), 自己バイアス電圧 (b), 及びスパッタリング速度 (c) のガス圧依存性を示したものである。この場合には外部直流電圧は供給しておらず純粋の高周波放電における特性を示している。ニッケル発光強度は 800 Pa (6 Torr) 程度までアルゴン圧とともに増大し、更にスパッタリング速度もほぼ同様な変化を示していることが分かる。この結果は、プラズマ中への試料の導入量の増加が分析線の発光強度上昇のもとたしていることを示している。一方、

Fig. 3 Argon pressure dependence of the emission intensity of several Ar lines: Ar II 410.39 nm (●), Ar II 427.75 nm (■), Ar II 434.81 nm (▲), Ar II 454.51 nm (▼), and Ar I 420.07 nm (×), at r.f. discharge power of 70 W
Sample: nickel plate

自己バイアス電圧は、アルゴン圧の上昇により単調に減少している。

アルゴン導入圧の増加はプラズマ中における粒子間衝突の確率を高め、プラズマガスの電離が促進されることが考えられる。Fig. 3は幾つかのアルゴン原子線及び一価イオン線の発光強度とアルゴンガス圧の関係を測定したものである。すべての発光強度はガス圧が800 Pa付近まで増大しており、プラズマ内でのアルゴンイオン及び励起種の密度は高められることを示しており、特に四重項イオン線 (Ar II 410.39, Ar II 434.81 nm) の強度増大は二重項イオン線と比較して大きいことが分かる。この現象は、直流グロー放電においては放電電力を高めた場合に観察され⁶⁾、準安定イオン種の増加に伴う電子密度の増大に起因すると考えられる。このようなプラズマ中の正イオン密度の増加は、電子との再結合過程によりプラズマ内における電荷分布のアンバランスを緩和し⁶⁾、Fig. 2(b)に示したような自己バイアス電圧の低下をもたらしたものと考えることができる。自己バイアス電圧の下降はスパッタリング速度を減少させる要因となるはずであるが、実際にはスパッタリングの一次イオ

ンとなるアルゴンイオンの密度が増大するために、その負効果を相殺するだけでなく、Fig. 2(c)に示すように逆に試料導入量を増大させる結果となっているものと考えられる。

Fig. 4は高周波電力70 Wにおいて、外部直流電源によりバイアス電圧を印加した場合のNi I 352.45 nm 発光強度の変化を示したものである。ニッケル強度は供給電圧とともにほぼ単調に増大し、その変化挙動は個々のアルゴンガス圧において比較すると3~4倍程度の強度増加が観察される。又、Fig. 5はアルゴン発光線のバイアス電圧に対する依存性を測定したものである。アルゴン発光線の強度は印加電圧とともに増加しており、Fig. 3の場合と同様に四重項イオン線の相対強度の増大が観察される。外部直流電圧の印加は陰極試料に対する一次イオンの加速電圧を上昇させる効果に加えて、プラズマ内における励起・電離衝突を促進させ、結果として発光強度の増大をもたらすものと考えられる。

Fig. 6(a)はアルゴンガス圧力を400 Pa (3 Torr)とした場合に、幾つかの高周波電力を設定してNi I 352.45 nm 発光強度のバイアス電圧依存性を調べたものである。高周波電力が高いほうがより大きな強度が得ら

Fig. 4 Variation in the emission intensity of Ni I 352.45 nm line as a function of d.c. bias voltage supplied to a r.f. discharge of 70 W at Ar pressures of 800 Pa (●), 670 Pa (▲), 400 Pa (■), and 270 Pa (▼)

Fig. 5 Variation in the emission intensity of the argon lines (the same as in Fig. 3) as a function of d.c. bias voltage supplied to a r.f. discharge of 70 W Sample: nickel plate; Ar pressure: 400 Pa (3 Torr)

Fig. 6 Dependence of the emission intensities of Ni I 352.45 nm line (a) and the d.c. current (b) on d.c. bias voltage supplied

R.f. forward power: 90 W (●), 70 W (▲ and △), 50 W (■), and 30 W (▼); Sample: nickel plate; Ar pressure: 400 Pa (3 Torr)

Fig. 7 Plots of the relative standard deviation (a) and the signal-to-background ratio (b) of the emission intensity of Ni I 352.45 nm line as a function of d.c. bias voltage supplied to a r.f. discharge of 70 W

れているが、バイアス電圧に対するそれらの変化はすべて類似しており、単調に増加することがわかる。Fig. 6 (b) は高周波電力 70 W においてバイアス電圧により直流回路に流れる電流の変化を測定した結果である。この電流値は見掛け上直流電源が放電管に供給した電力に対応する。バイアス電圧が 550 V のときは約 22 W (39.6 mA) の電力供給があることが分かる。このとき Ni 発光強度は約 4 倍上昇するが、Fig. 6(a) から明らかなように、高周波電力のみを 70 から 90 W に増した場合の強度上昇が 5~7% 程度であることを考慮すれば、直流バイアス電圧の印加が非常に効果があることが分かる。

Fig. 7 は高周波電力 70 W において、外部直流電源によりバイアス電圧を印加した場合の Ni I 352.45 nm 発光強度の相対標準偏差 (a) と signal-to-background 比 (SBR) (b) の変化を示したものである。相対標準偏差は各電圧において発光強度を 5 回測定して算出したものである。又、SBR はスペクトル線が存在しない 353.9 nm の波長位置で、発光光が入射しない状態での光電子増倍管の暗電流を基準として求めたバックグラウンド強度より算出した。印加バイアス電圧の増加に従ってバックグラウンド強度も徐々に大きくなるが、分析線の強度も増加するために SBR はほとんど変化せず一定である。又、相対標準偏差も発光強度の増加とともに減少する傾向にあることが分かる。このような場合、検出限界は主に分析線の感度 (検量線の傾き) に依存し¹²⁾、より高いバイアス電圧を加えることにより検出限界の改善が期待できる。

以上の結果は、Ni I 352.45 nm を分析線として使用した場合に得られたものであるが、発光強度の増大は上記の発光線に限らずニッケルイオン線等においても共通して観察される。このように、外部電源によるバイアス電圧制御法は、簡便な方法で発光強度の増大を実現することができ、幅広い試料・スペクトル線に適用できる利点がある。

3.2 検出限界

Fe-Cu 二元合金標準試料を用いて、幾つかの放電条件について検量線を作成し検出限界を算出した。高周波電力を 70 W とし、アルゴンガス圧 400 Pa (3 Torr) と 800 Pa (6 Torr) の場合について、高周波のみの放電と外部電圧を印加した 4 例の Cu I 327.40 nm 発光強度と銅含有量の検量関係を調べた。Fig. 8 (a) はその結果であり、それぞれの条件における発光強度にほぼ対応した検量線が得られている。又、それぞれの発光強度の相対標準偏差 (データ数 9~11) は発光強度が小さくな

Fig. 8 Plots of the emission intensity of Cu I 327.40 nm line against the copper content in the Fe-based standard reference materials at a r.f. discharge of 70 W

Argon pressure/d.c. bias voltage applied: 800 Pa/450 V (●), 800 Pa/0 V (▲), 400 Pa/500 V (■), and 400 Pa/0 V (▼)

Table 1 Statistical data on the calibration curves obtained for Cu I 374.20 nm in Fe-Cu binary alloys

Ar pressur/ Pa	r. f. power/ W	d.c. voltage applied/ V	Calibration curve		Detection limit, m/m%
			Slope	R^2	
400	70	0	36	0.9998	0.022
400	70	500	103	0.9992	0.013
800	70	0	121	0.9973	0.0066
800	70	450	448	0.9983	0.0026

るほど大きくなり、0.2～3.2%の値が得られた。

スペクトル線が存在しない327.7 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定義し、検量線よりそれぞれの条件における値を算出した。Table 1はその結果をまとめたものである。

Fig. 4, 6, 及び7の結果から、高周波電力及び外部バイアス電圧の増加により検出限界をより向上させる可能性があることが分かる。しかし、高電力印加のためには放電管の耐久性、特に絶縁物の熱安定性を考慮する必要があり、今回報告した実験結果はその許容範囲内のデータをまとめたものである。現在、放電管の構造（水冷部）を再検討し、高電力型放電管によるバイアス電圧制御法を計画中である。

放電管のローパスフィルター回路についてご助言をいただき、又実験データについて多くの有益なご討論をいただいた名古屋大学高温エネルギー変換研究センター北川邦行先生に感謝申し上げます。

本研究の一部は、文部省科学研究補助金（基盤研究（c）、09640713）による助成を受けて実施したものである。

文 献

- 1) 日本鉄鋼協会研究会：“製鋼工程管理分析の高速化と高感度化”，(1998)，(日本鉄鋼協会)。
- 2) D. C. Duckworth, R.K. Marcus: *Anal. Chem.*, **61**, 1879 (1989)。
- 3) R. Payling, D. G. Jones, S. A. Gower: *Surf. Interface Anal.*, **20**, 959 (1993)。
- 4) D. G. Jones, R. Payling, S. A. Gower, E. M. Boge: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 369 (1994)。
- 5) K. Wagatsuma, S. Suzuki: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **358**, 581 (1997)。
- 6) B. Chapman: “*Glow Discharge Processes*”，(1980)，(John Wiley & Sons, New York)。
- 7) M. R. Winchester, C. Lazik, R. K. Marcus: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 483 (1991)。
- 8) W. Grimm: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 443 (1968)。
- 9) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Surf. Interface Anal.*, **6**, 167 (1984)。
- 10) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Anal. Chem.*, **56**, 1112 (1984)。
- 11) K. Wagatsuma, K. Hirokawa: *Spectrochim. Acta*, **50B**, 109 (1995)。
- 12) P. W. J. M. Boumans: “*Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part I*”，Chap. 4 (1987)，(John Wiley & Sons, New York)。

要 旨

高周波グロー放電プラズマ励起源を使用した発光分光分析においてその検出限界を向上させるために、外部直流電源によるバイアス電圧制御法を検討した。直流電圧を加えることにより、高周波グロー放電における自己バイアス電圧より高い電圧降下をカソードシースに負荷することができスパッタリング量の増大に寄与する。更に、プラズマ本体における励起・電離衝突を活発なものとすることが、アルゴン発光線の解析より明らかとなった。検出限界をバックグラウンド強度の標準偏差の3倍と定義すると、アルゴン圧力 800 Pa (6 Torr)，高周波電力 70 W，印加バイアス電圧 450 V の測定条件における鉄基金中の銅の検出限界は、 2.6×10^{-3} m/m% (Cu I 327.40 nm) であった。