グロー放電分光法を用いた迅速な 表面分析手法の開発

大橋 善治¹⁾ 古主 泰子²⁾ 角山 浩三¹⁾

1. 開発の目的

冷延鋼板の表面組成はその製造工程中に大きく変化する。たとえば、焼鈍工程において鋼板中の不純物元素のあるものは鋼板表面に偏析し、雰囲気と反応してバルク組成とは全く異なった組成、化学状態となる。このようにして生成した表面組成は冷延鋼板のその後の表面特性、例えばメッキ性、塗膜密着性などを左右する大きな因子として注目されている。バルクと異なった組成を持つ表面層は通常非常に薄く（～数 nm）、従って鋼板の表面特性を正しく評価するためには鋼板表面のごく薄い層を測定することが必要である。鋼板の極表面層の分析技術としては現在二次イオン質量分析法、オージェ電子分光法および光電子分光法が主として用いられている^{(1)～(4)}。しかしこれらの表面分析手法には1つの試料の測定にかなりの時間がかかるという欠点があり、多くの試料を迅速に分析することが要求される工程材の分析に対しては、その要求に十分には応じきれない。そこで著者は簡便で迅速に測定でき、しかも信頼性の高い表面分析手法の開発を続けてきた。その結果、グリムタイプのグロー放電分光法（以下 GDS と称する）がそのような目的にあった表面分析手法になり得ると考えた。

GDS とは異常グロー放電のスパッタリング効果を利用した発光分光分析装置であり、現在広く用いられている装置は 1967 年に Grimm⁽⁵⁾ によって考案された低圧中空陽極型グロー放電装置である（図 1）。この方式によれば、平板試料を真空シールとして用いるために試料全体

を真空系内に入れる必要がなく、従って迅速な測定と試料交換が可能である。

GDS は本来スパーク光源に変わる定量分析用安定光源として開発されたものであるが、金属の表面分析に応用した例もこれまでにいくつか報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし表面から 100 nm 程度までの領域における放電の不安定性から金属表面分析への応用はごく厚い層（～数 μm）に限られており、極表面層への応用はまだほとんどなされていない。著者らは GDS による極表面層の分析が、従来の GDS の改良と使用方法の考案によって可能になると考えて実験を進めて来た。その結果、GDS を鋼板極表面層の分析に有効に利用できる方式を開発することができた。

2. 開発の経過

GDS を極表面層の分析に利用できるようにするためには、放電初期の発光強度の不安定性を取り除くことが必要である。図 2 には放電初期の異常放電による強度変動の典型的な例を示した。放電は 50 mA の定電流放電で、安定時の放電電圧は 420 V であった。この条件でのスパッタ速度は 100 nm/min である。図は放電開始直後からの Fe(II, 271.4 nm) 強度の時間変化を示している。試料には商用の冷延鋼板をエメリー紙で研磨したものを用いているため、本来 Fe の表面からの濃度変化は無いものと考えられる。しかし測定結果は図のように表面域で A, B 2 種類の異常強度変動が認められる。この異常変動の領域は表面から約 50 nm 位の所まで広がっている。この極表面層での測定強度の異常変動は以下の原因で起こるものと推定された。

(1) A の領域の鋭い立上りは常に放電電圧の急上昇を伴っている。このことから、A の領域の Fe 強度変動は放電開始時の破壊電圧変動に起因するものと推定される。

(2) B の領域では Fe 強度が大きく減少するが、放電電圧は逆に高い値をとり、徐々に定常状態におちつくという挙動を示す。一般に放電に用いる Ar ガス中に O₂ や N₂ などの多原子分子が微量に混入すると放電電圧が上昇し、発光強度が減少するという現象があり、B の領域でも同様の現象が起こっているものと推定した。す

図 1 グリムタイプグロー放電管の概念図。

* 川崎製鉄株式会社技術研究所

1) 物理研究室主任研究員 2) 物理研究室研究員
Development of Rapid Surface Analysis Technique by
Glow Discharge Spectrometry ; Y. Ohashi, Y. Furunushi,
K. Tsunoyama (Kawasaki Steel Corporation)
1983 年 1 月 31 日受理

図2 通常の GDS で測定した場合の放電初期の Fe 強度変動、放電電圧の変動もあわせて示す。

なわち、B の領域の変動は試料または陽極管内に吸着したガス成分や有機物が放電初期に管内にたたき出され、発光プラズマ内で解離反応を起こし、一時的にプラズマ温度を下げるために起こるものであると考えられた。

したがって、放電初期から安定した発光強度を得るためには、放電を円滑に開始させること、および陽極管内と試料からの多原子分子の放出を極力おさえることが必要となる。そのために著者らは補助放電、予備放電という前処理放電方式を開発した。

図3に新たに開発した GDS 放電管の概念図を示した。補助放電とは、図に示す補助電極をアノードとし、陽極管をカソードとして放電させるものである。補助放電によって陽極管内を清浄にすること、およびあらかじめ放電管内にプラズマを生成させることによって本放電を円滑に開始させることが可能になる。また予備放電とは、試料表面を清浄にする目的で、正規グロー放電領域で試料と陽極管との間で行なう放電のことを言う。予備放電によっても本放電を円滑に開始させることができる。通常正規グロー領域では陰極材料のスパッタリングは起きないとされているが、予備放電によって試料表面の吸着ガス等を取り除く間に試料そのものがスパッタリングされる可能性がある。これを確認するために実験

図3 改良型 GDS 放電管の概念図。

を行なった結果、予備放電によるスパッタ速度はほぼ 0.1 nm/min であり、予備放電中の試料のスパッタリングは無視できることが明らかとなった。

そこで、鋼板極表面を測定する際の発光強度の異常変動に対する前処理放電法の効果について検討した。使用した試料と本放電の条件は図2で用いたものと同様である。実験の結果、予備放電または補助放電を単独に用いてもある程度の効果は認められるが、両者を並用するとその効果が非常に大きいことがわかった。図4に補助放電、ついで予備放電の順に 30 s ずつ連続して放電したのも本放電を行なった場合の結果を示した。図のように補助放電と予備放電をあわせて行なえば放電初期の異常強度変動をほぼ完全に取り除くことができ、放電強度の不安定層を 1 nm 程度におさえることが可能になった。

図4 前処理放電法を用いた場合の異常強度変動の改善効果。破線は改善前の異常強度変動を示す。

3. 改良型 GDS の鋼板表面への応用例

改良型 GDS の応用の一例として、冷延鋼板をオルソ珪酸ソーダ中で電解脱脂後 923 K の 6% H_2 +94% N_2 ガス中で 36 ks 焼鈍した時の合金元素の偏析状態を調べた結果を図5に示した。C 偏析の抑止処理をほどこした場合 (B) とほどこさない場合 (A) で偏析の様子が大きく異なることがわかる。特に抑止処理した場合は Si と Mn の偏析層が二層構造になっているのがわかるが、数 nm の厚みの構造を明確に識別できるということは、改良型 GDS の極表面分析装置としての有用性を示すものとして注目される。また図6は図5と同じ試料を用いて、深さ 30 nm までスパッタした時に得られた発光強度の積分値を、鋼板の幅方向にわたって測定した結果を示したものである。図から鋼板コイルの板幅方向にわたっての各元素の偏析の様子を一目で見て取ることができる。この図に示した一連の測定に要した時間は約1時間であ

図5 冷延鋼板表面におけるC, Si, Mnの偏析の深さ方向分布。C偏析の抑止処理をしない場合(A)と抑止処理した場合(B)の相異を示す。

り、測定の迅速性は開発された改良型GDSの大きな特徴の1つである。

4. 実 績

改良型GDSは1980年10月以来当研究所で依頼分析を受け付けており、年々処理本数が増加している。現在、平均400本/月の試料の表面分析を行っており、表面処理鋼板や冷延鋼板の開発研究などに有益な表面情報を数多く提供している。今回開発した改良型GDSは、従来の表面分析手法にはなかった特徴、すなわち金属極表面層を迅速、正確に測定できるという特徴を持っており、実用鋼表面の分析に最適な手法として、製造ラインにおける利用も含めて今後広く採用されていくものと考えられる。

図6 冷延鋼板表面におけるC, Si, Mnの偏析量の板幅方向での変化。C偏析抑止処理した場合(●)としない場合(○)の変化の様子を示す。

5. 特 許

日本特許第1371093号のほか、国内に3件出願中である。

文 献

- (1) D.J.Blicwade: Trans. Am. Soc. Met., **61** (1968), 653.
- (2) J.P.Servais, H.Graas and V.Leroy: CRM Rep., **44** (1975), 29.
- (3) H.Liebel: J. Phys., E, **8** (1975), 797.
- (4) J.M.Morabito: Thin Solid Films, **19** (1973), 21.
- (5) W.Grimm: Spectrochim. Acta Part B, **23** (1968), 443.
- (6) C.J.Belle and J.D.Johnson: Appl. Spectrosc., **27** (1973), 118.
- (7) M.E.Waitlevertch and K.Hurwitz: Appl. Spectrosc., **30** (1976), 510.