

グロー放電発光分析の活用事例 No. 98031

キーワード：GDS、グロー放電発光分析、表面分析、表面処理、表面改質、成膜

概要

表面分析のために新しい方式のグロー放電発光分析装置（理学電機工業（株）製 Rig-aku/HFGDS3860）を設置しました。この装置は、これまでのオージェ電子分光法(AES)や二次イオン質量分析法(SIMS)のようなマイクロ分析、X線光電子分光法(XPS)のような化学状態分析はできませんが、試料を高真空に保持する必要がなく、簡単に短時間で皮膜の表面から深さ方向(数 $10\mu\text{m}$ 程度)の元素分析ができるという、他の分析機器にない大きな特長を持っています。このため、皮膜の新しい評価法として多くの分野で活用できるものと考えられます。ここでは、グロー放電発光分析(Glow Discharge Spectrometry, GDS)の簡単な解説と分析例を紹介いたします。

解説

GDSは特殊な構造をしたグロー放電管を光源とした発光分析法です。この放電管の概略図を図1に示します。中空状の陽極と平面状の陰極(分析試料)との間にアルゴンガスを流入させながら排気を続け、真空度を数百Paに保ち、両電極に電圧を印加することによりグロー放電プラズマを発生させます。このとき生じたアルゴンイオンは陰極である試料に衝突してスパッタリング現象を起こし、陽極方向に飛び出した試料表面の原子が電子と衝突して元素固有のスペクトルを放出します。この光を分光器で選別して計測することによって、試料の構成元素の種類と量に関する情報が得られます。また、放電時間の経過とともに試料が削られていくため、表面から深さ方向の分析が可能となります。このため装置としては放電管と多チャンネル形の分光器を中心に構成されています。

絶縁皮膜は従来分析できませんでしたが、高

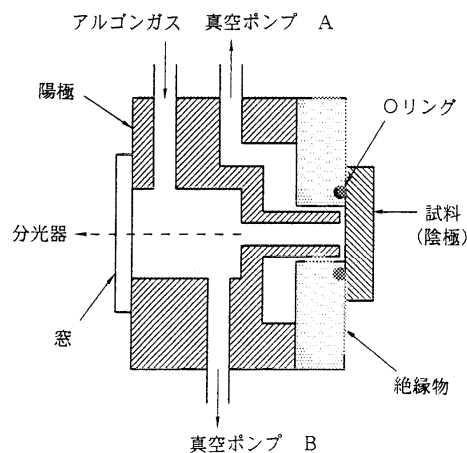


図1 グロー放電管

周波グロー放電管の採用により絶縁物のスパッタリングが可能となったため、導電性試料に加え、酸化皮膜(アルマイトなど)、PVD、CVDなどで形成した絶縁性皮膜、有機皮膜、塗装処理皮膜などにまで適応範囲が拡大しました。

分析深さは数 nm ～数 $10\mu\text{m}$ 程度、分析領域の大きさは $4\text{mm}\phi$ ですが、試料の大きさは、それを取り付ける陰極面のOリング($12\text{mm}\phi$)より大きいことが必要で、また試料を装着したときOリングとの間で外気がリークしない平滑度(#80エメリー紙研磨程度)の平面試料が必要です。検出下限は元素によって異なり、数 10ppm ～10分の数%です。

応用分野

- 各種複合めっき、合金めっき
- 化成処理皮膜、表面改質材（窒化、酸化、イオン注入などによる）
- CVD/PVDなどによる各種生成膜
- 酸化層、合金層、腐食層など

GDSによる分析事例

—鋼材に被覆したTi-TiN多層膜—

このような膜は、主にイオンプレーティング法で作製され、高耐食性、高硬度ですので、工具、プラスチック成形金型などの長寿命化のために広く使われています。分析例を図2に示します。図の強度—時間曲線から、表面から深さ方向にTiおよびNの濃度変化が観察され、5層構造になっているのがよくわかります。定量的には、濃度と発光強度の関係、組成とスパッタリング速度の関係がわかれば、各層の元素濃度と膜厚が求められます。

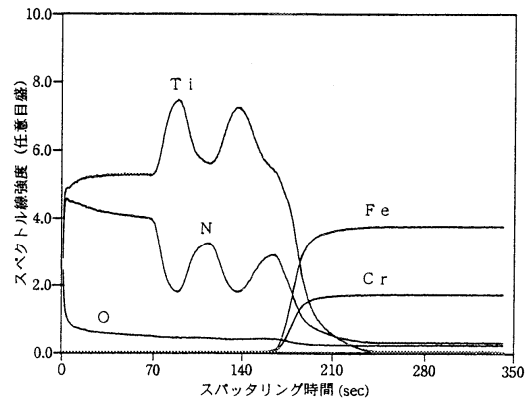


図2 Ti-TiN多層皮膜の測定例

—ステンレス鋼のほう化処理層—

ほう化処理は、耐食性、耐摩耗性、硬さ、などの特性を改善する目的で金属表面に母材とほう素との金属間化合物を形成する処理法です。図3にステンレス鋼のほう化層の強度—時間曲線を示します。表面から深さ方向にかけてBの濃度変化、Siの濃縮現象などが明瞭に観察でき、3層構造になっているのがよくわかります。

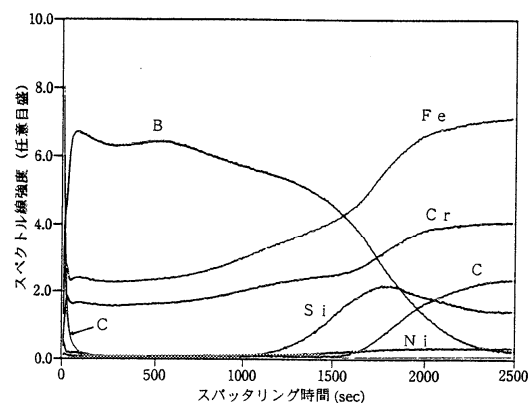


図3 ほう化処理層の測定例

—リン酸塩化成皮膜—

鋼板上のリン酸塩化成皮膜の分析例を図4に示します。この表面処理は耐食性と塗膜の密着性の向上を目的として自動車工業をはじめ広く実施されている前処理技術です。皮膜の特性は組成、皮膜構造や付着量によって左右されます。GDSの結果から、皮膜の主成分であるP、Zn、Oなどの深さ方向分布がよくわかります。

まとめ

GDSでは、平滑平面な試料に限られるという制約はありますが、多くの系で表層数nm～数10μmの皮膜の深さ方向の多元素同時分析が手軽にできることが確認できました。今後の課題としては、スパッタリング速度の変化に対する深さ換算法、深さ方向の定量化など、GDSの基本的技術を確立する必要があると考えられます。

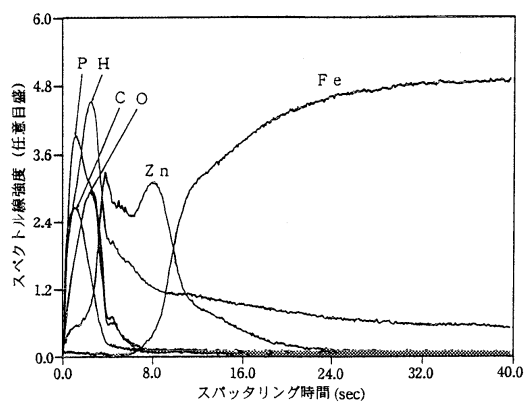


図4 リン酸塩化成皮膜の測定例

本件のお問い合わせがありましたら、機械金属部金属表面処理系 上田順弘まで。
Phone:0725-51-2715

(作成者 浦谷 文博/1998年10月30日発行)