
グロー放電分光システムの自動化

A full Automatic Analysis System of Modified Glow Discharge Spectroscopy

古主 泰子(Yasuko Furunushi) 鈴木 敏子(Toshiko Suzuki) 清水 真人(Masato Shimizu)

要旨：

改良型グロー放電発光分光分析法を開発し、各種鋼板の表面分析を迅速に行ってきた。ところが近年、製品開発・工程管理等の多用途での利用が高まるにつれ、処理能力の向上が要求されてきた。そこで従来の装置にシステムコントローラ、オートサンプラーおよびオートクリーナーを取り付け、測定を無人化するシステムを開発した。本システムの導入により、人為的誤差が排除され、再現性のよい測定が可能となり、更に夜間測定により稼働率が向上した。また専用のデータ処理系を取り付け、測定後ただちにデータをデータ処理用コンピュータに転送し、データ処理と次の試料の測定が併行できるシステムとし、待時間を短縮した。

Synopsis：

To satisfy the needs of a faster analysis in an increasingly complex production process and to achieve higher efficiency of the analysis, a full automatic analysis system of modified GDS was developed. The automatic analysis system is a dual microcomputer system consisting of a process control computer and a data processing computer. The process control computer controls power supplies, a gas controller, an auto-sampler and an auto cleaner. Output data from PMT are stored on a floppy disk on the process control computer. After the measurement, data are transferred to the data processing computer and outputted to the plotter and/or printer. It takes only several minutes for processing one sample. Using this full automatic analysis system, up to about fifty specimens can be measured sequentially. With the established full-automatic analysis system, it was made possible to feed back accurate information to the production process.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

A Full Automatic Analysis System of Modified Glow Discharge Spectroscopy



古主 泰子

Yasuko Furunushi

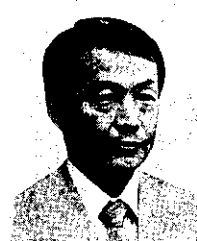
技術研究本部 計測・物
性研究センター



鈴木 敏子

Toshiko Suzuki

技術研究本部 計測・物
性研究センター 主任
研究員



清水 真人

Masato Shimizu

技術研究本部 計測・物
性研究センター 主任
研究員・工博

1 緒 言

近年、鉄鋼業は急速な発展を遂げ、新技術の開発により生産設備の大型化、高性能化とともに、生産品種の多様化や新製品の開発など、その変化にはめざましいものがある。鉄鋼材料は、基本的には鉄-炭素系の合金であるが、材料の強度や耐食性を向上させる目的で種々の元素が添加されたり、精錬中に除去しきれない鋼中不純物元素を含むため、金属材料の中では最も複雑な成分系となっている。この鋼中に含まれる不純物元素は、鋼材製造中の各工程で受ける熱や雰囲気の影響などで、鋼板の表面や結晶粒界などに偏析し、鋼材の特性に大きな影響を与える。このようなことから、表面や粒界などを直接測定できる表面分析手法は不可欠な評価手段となっている。

表面分析手法とは、固体表面に入射した粒子（エネルギー）と固体表面の原子あるいは原子団（分子構造あるいは格子配列）とが何らかの相互作用を起こし、その結果固体表面から放出される粒子（エネルギー）を検出し、表面の元素の種類や、原子配列に関する情報を得ようとするものである。入射粒子としては、光、電子、イオン、中性化学種（原子・分子）などがあり、また検出する粒子もほぼ同様のものが考えられる。これらを種々組み合わせることによって、それぞれ特徴のある表面分析法が生み出されてきた。それらのなかで、現在有効に利用されている手法としては、主として二次イオン質量分析法 SIMS (secondary ion mass spectroscopy)、オージェ電子分光法 AES (Auger electron spectroscopy) および光電子分光法 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) があり、これらの分析データを用いて多くの知見が得られている¹⁻⁴⁾。しかし、これらの表面分析手法は超高真空中に試料を置くことが必要のために、1試料の測定および試料交換に長時間を要し、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は対応できない。このよ

要旨

改良型グロー放電発光分光分析法を開発し、各種鋼板の表面分析を迅速に行ってきた。ところが近年、製品開発・工程管理等の多用途での利用が高まるにつれ、処理能力の向上が要求されてきた。そこで従来の装置にシステムコントローラ、オートサンプラーおよびオートクリーナーを取り付け、測定を無人化するシステムを開発した。本システムの導入により、人為的誤差が排除され、再現性のよい測定が可能となり、さらに夜間測定により稼働率が向上した。また専用のデータ処理系を取り付け、測定後ただちにデータをデータ処理用コンピュータに転送し、データ処理と次の試料の測定が併行できるシステムとし、待時間を短縮した。

Synopsis:

To satisfy the needs of a faster analysis in an increasingly complex production process and to achieve higher efficiency of the analysis, a full automatic analysis system of modified GDS was developed. The automatic analysis system is a dual microcomputer system consisting of a process control computer and a data processing computer. The process control computer controls power supplies, a gas controller, an auto-sampler and an auto cleaner. Output data from PMT are stored on a floppy disk on the process control computer. After the measurement, data are transferred to the data processing computer and outputted to the plotter and/or printer. It takes only several minutes for processing one sample. Using this full automatic analysis system, up to about fifty specimens can be measured sequentially. With the established full-automatic analysis system, it was made possible to feed back accurate information to the production process.

うな現状を打開するために、当社では簡便でかつ迅速に測定が行え、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、1977年に前処理放電法を用いた改良型グロー放電発光分光分析法（改良型 GDS: modified glow discharge spectroscopy）を完成した。

当社独自の手法による改良型 GDS は、極表面数 nm からの深さ方向の情報を迅速に得ることができるため、冷延鋼板やめっき鋼板の品質評価はもとより、新製品開発のための研究にも大きな威力を発揮してきた。ところが、年々高品質化指向が高くなるに従い、表面情報の重要性が増大し、製造部門からデータの早期フィードバックおよび処理能力の向上が要求されてきた。

そこで、従来のシステムにオートサンプラー、システムコントローラを取り付け、連続無人測定が行えるように改良し、処理能力を向上させた。また測定の制御とは別に専用のデータ処理系を取り付けることによって、迅速な解析が行えるようにした。このシステムの特徴を以下に報告する。

* 平成元年1月31日原稿受付

2 改良型 GDS の特徴

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法である。現在広く用いられている装置は 1967 年に Grimm^{5,6)} 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。この方式によれば、平板試料を真空シールとして用いる方式をとっているため試料全体を真空系内に入れる必要はなく、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かわる定量分析用安定光源として開発されたものであり、通常、バルクの定量分析に用いられている⁷⁻¹³⁾。ところが、試料からの原子のスパッタリングを用いていることから、本質的には SIMS と同様に表面分析装置として利用できる可能性があり、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。たとえば Belle らは Co 合金やステンレス鋼の熱処理による表面濃度化を深さ 10~50 μm にわたって測定している¹⁴⁾。また Waitlevitch らは合金化亜鉛めっき鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層の深さ方向の分析を行い、その相違について検討している¹⁵⁾。しかしこれらの研究は、表面の厚みが数 μm 以上と厚いものだけを測定対象にしており、しかも表面から 100 nm 程度までの領域については、その領域での放電が不安定であることからデータを捨ててしまっている。このように、GDS の金属材料の表面分析への利用は、これまではごく厚い層 (1 μm 以上) に限られており、極表面層分析への応用はほとんどなされていないのが現状であった。

当社は GDS による極表面の分析が、従来のグリムタイプの 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きた。その結果、前処理放電方式の開発により、極表面数 nm からの分析を可能とした。前処理放電方式とは、放電初期から安定した発光強度を得るために、放電を円滑に開始させるとともに陽極管内と試料から多原子分子の放出を極力おさえることを目的として、開発した手法である^{16,17)}。これを行うことにより、8 mm ϕ という広い放電面積においても、放電初期に異常発光挙動が観測されることなく、極表面数 nm からの測定が行える。これにより、改良型 GDS においては、数 10 μm の厚い層はもとより、極表面層数 nm の薄い層における簡易迅速な表面分析が可能となった。

なお、GDS の一般的特徴としては、以下の点があげられる。

- (1) スパッタリング速度を速くできる (0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ ~数 $\mu\text{m}/\text{min}$ 可変) ので厚い層でも測定時間が短い。
- (2) 広い面積 (数 mm ϕ) の平均的データが得られる。
- (3) 超高真空を必要としないので、試料を真空シールとして用いて試料交換が迅速に行える。
- (4) 固定波長マルチチャンネル型分光器と組み合わせることによって、多元素同時測定ができる。

3 自動化システムの目的と方針

生産工程での品質向上にとともに、極表面情報の重要性の増加するなかで、改良型 GDS は生産管理および研究開発材料の評価に不可欠な手法として位置づけられてきた。ところが、改良型 GDS 装置は、約 10 年前に開発されたもので、以下の問題点があった。

- (1) 電磁弁あるいは電源の切り換え等、装置の操作がすべて手動のため測定自体に経験が必要で、しかも分析時間が短時間であるため熟練者がその場につきっきりで操作する必要がある。そのため、測定者の都合で稼働率が低下する。

- (2) データ処理機能が古く、多量な生データの解析に時間がかかり、高度な解析が難しい。

このため測定が迅速であるにもかかわらず、増加する分析需要や様々な解析要求に応じられないのが現状であった。このような背景をふまえ、かつ要員確保の問題なども鑑み、増大する作業量を迅速に処理するとともに、データ処理時間の短縮を図るために、改良型 GDS の全自動分析システム化を検討した。

改良型 GDS による分析作業は、測定条件さえ決定されれば、試料のセットからデータの出力にいたるまでの短時間の単純作業の繰り返しが多く、自動化が可能と判断された。

自動化は、以下の 4 項目につき行った。

- (1) バルブ、電源およびガス圧の制御
- (2) 試料のセットおよび交換
- (3) クリーニング
- (4) データ解析

4 改良型 GDS 自動化システムの概要

分析試料のセットから測定・データ処理にいたるまでの作業の流れを以下に示す。従来、これらの作業はすべて専属のオペレータが手動で行っていたものである。

- (1) 測定を開始するにあたり、測定に必要な条件がすべて満足されているかを確認する。
- (2) 標準試料をセットする。
- (3) 真空度を確認する。
- (4) Ar ガスを流す。
- (5) 補助放電を 30 秒行う。
- (6) 予備放電を 30 秒行う。
- (7) 本放電を行うと同時にデータのサンプリングを行う。
- (8) 標準試料を用いて、放電条件が所定の電流-電圧特性となるようにニードルバルブを調整する。
- (9) 測定試料を用いて上記の (3)~(7) の動作を繰り返す。

上記の (5)、(6) の項目は当社独自の手法である前処理放電を行うための項目である。

自動化システムにおいては、自動化項目にしたがい、従来の島津製カントバック用分光器に改良型グロー放電管を取り付けた構成に、オートサンプラーと、システムコントローラを取り付けて自動化し、無人化を達成した。また専用のデータ処理系を取り付けることにより測定結果を測定後すぐに転送し、データ処理と次の試料の測定とが併行できるようにした。改良型 GDS 自動化システムの外観を Photo 1 に、その全体構成を Fig. 1 に示す。パーソナルコン

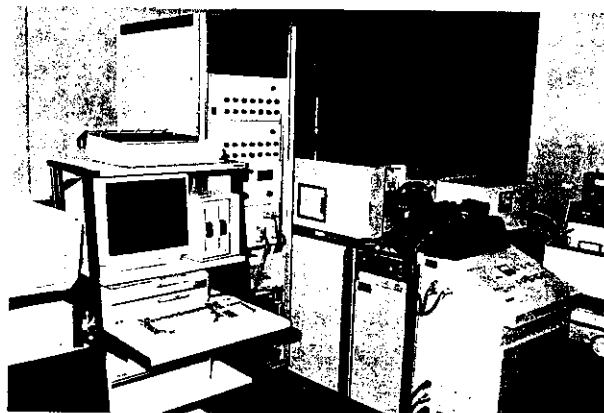


Photo 1 A full automatic analysis system of modified GDS

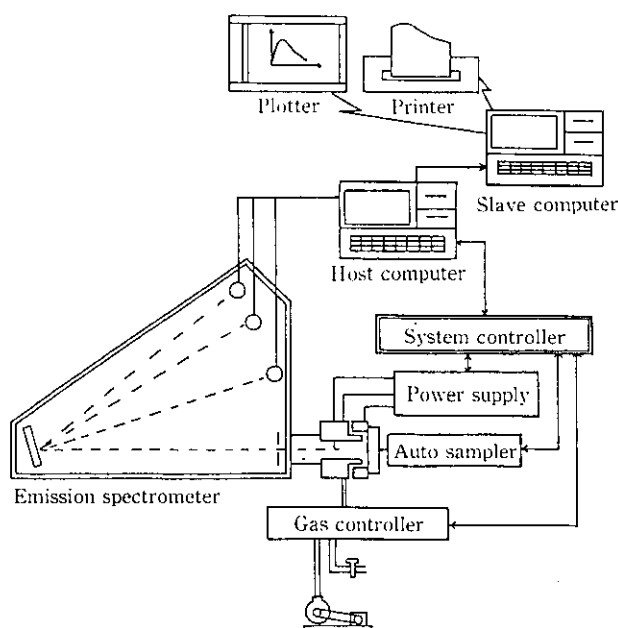


Fig. 1 Schematic diagram of the full automatic analysis system of modified GDS

ピュータ PC 9801 を 2 台配置し、一方をホストコンピュータ（コントロール用）、他方をスレーブコンピュータ（データ処理用）とした。ガス制御系、電源系およびオートサンプラーはシステムコントローラを介してホストコンピュータの指令で制御される。測定終了と同時にデータはデータ処理用コンピュータに転送されプロッタおよびプリンタに出力される。

自動分析システムの流れ図を Fig. 2 に示す。各部の機能を以下に説明する。

(1) アラームチェック

装置の作動状態を示すパネルを取り付け、測定に必要な条件（分光器の温度の安定、冷却水の流れ等）が満足されていない場合、警告ランプを点灯するとともに CRT に対処法を表示する。

(2) オートサンプラー

オートサンプラーの働きは、(a) 試料のセットおよび交換および (b) 冷却板による試料表面の冷却と一定圧力による試料押えの 2 つである。

(3) システムコントローラによるバルブ系・電源系の制御

放電管内のガス圧調整は、放電の安定性を大きく左右するため、その調整には高い精度が要求される。特に無人運転の場合、その判断基準が重要となる。そこで、放電管内の真空度をモニターするために、管内にピラニゲージを取り付け、その出力電圧で制御することとした。試料を取り付けた際、初期真空度があらかじめ設定した到達真空度以下に達したかを確認する。測定開始時には、標準試料を用いて、放電条件があらかじめ確認されてある電流-電圧特性となるよう Ar ガスの可変バルブを制御する電圧を変化させて、管内の Ar ガスの流量を変え、その時のピラニゲージの電圧出力を監視しながら管内ガス圧の微調整を行う。このときの可変バルブの制御電圧 V をその後のバルブ制御に用いる。これらの制御はすべてシステムコントローラで行う。システムコントローラには操作部が直結しており、操作する上で AUTO を MANUAL に切り換えることにより、手動の操作とレコーダ出力が可能である。

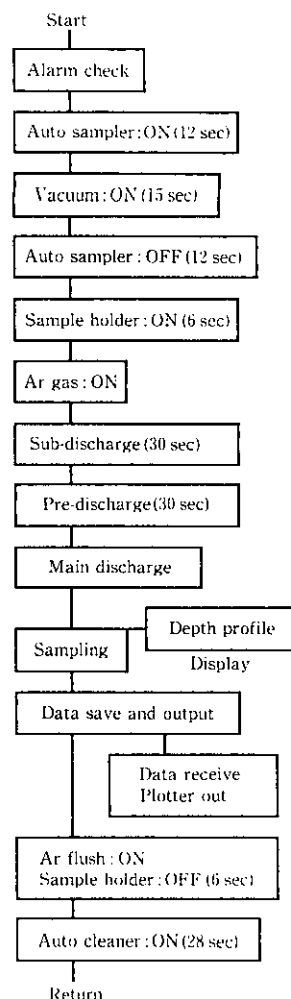


Fig. 2 Flow-diagram of the automatic system

放電電源およびフォトマル印加電圧は、あらかじめ設定されている値によりホストコンピュータで制御されるが、それらの ON-OFF 制御はシステムコントローラで行う。

(4) 自動クリーニング

めっき鋼板等のように測定厚みの比較的厚い試料を測定した場合、アノードパイプ内に吸着した成分の影響でアノードパイプの内径が減少する。そのため、定電流制御の場合は、電流密度が変化し、放電電圧が上昇する。放電電圧が安定し、再現性のよい測定を繰り返すためには、1 回測定するごとにアノードパイプ内のクリーニングが必要となる。クリーニングは、グロー放電管内および管の周囲から Ar ガスを流出させながら、クリーニングリーマをアノードパイプ内で回転させて行う。同時に、これによって生じるダストをクリーナで吸引する。

(5) データのオンライン処理および解析

ホストコンピュータとは別に、データ処理専用として配置したスレーブコンピュータに測定結果を測定後ただちにオンラインで転送し、データ処理と次の試料の測定とが併行できるようにした。データ転送にあたっては、GP-IB によるハンドシェイク法を採用した。

Fig. 3 に本システムのブロックダイアグラムを示す。種々のコントロールおよびモニターはすべてホストコンピュータからの指令で行っている。測定時の所要時間は Fig. 2 に示したとおりである。測定にあたっては、オペレータは、ホストコンピュータ上で、種々の条件があらかじめ登録されてある「測定条件ファイル (20 ファイ

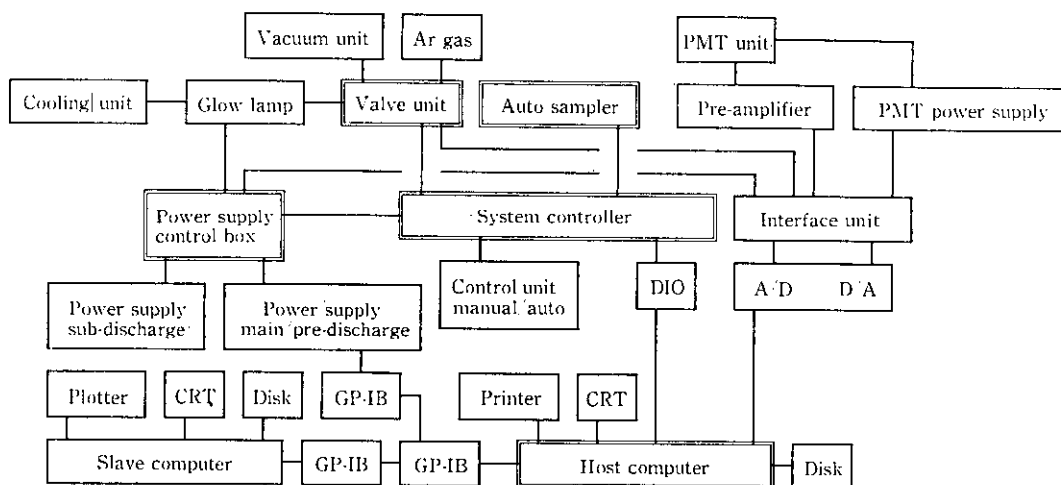


Fig. 3 Block diagram of the automatic system

ル登録可能)」の中から測定する試料に最適な測定条件を選択し試料をセットする。試料がセットされると自動測定が開始される。コンピュータはDIOポートの入力ビットをチェックし、測定に必要な条件が満足されているかを確認する。いずれかのビットがONの場合は警告ランプを点灯して測定に必要な条件が満たされていないことを知らせる。ビットがすべてOFFになると、オートサンプラーを作動させる。測定条件にはあらかじめコントロール条件、ディスプレイ表示条件およびプロッタ出力条件も登録されており、コンピュータは、それぞれの条件に基づいてガス制御系、電源系を順に作動させ測定を開始する。測定と同時にディスプレイ表示条件に基づいて測定結果がリアルタイムでディスプレイに表示される。測定が終了すると、その結果はデータ処理用コンピュータに送信されてプロッタ出力条件に基づいてプロッタに出力される。測定条件はあらかじめ3条件まで登録することができ、3種類の異なる試料を、それぞれの条件で連続測定することができる。1試料の平均測定時間は6分で、通常、無人運転で50枚の連続測定を実施している。

5 オートサンプラー

オートサンプラーはサンプルセッターとサンプルホルダーからなり、それぞれの概観図を、Fig. 4, Fig. 5 に示す。

5.1 試料セット部

試料のサイズは、25~50 mm 角の範囲で自由に設定できる。試料セット時には、あらかじめ測定したい試料のサイズにあわせて試料ベース上に試料セット軸を固定する。この試料セット軸の間に試料を順に積み重ねていく。試料は、高さ 10 cm までセットすることができる。この時、サンプルリフターは、一番下に下がっており、試料セット部への試料のセットが終了すると、サンプルリフターが作動する。一番上の試料が吸着位置まで達すると光センサーが作動し、サンプルリフターの上昇は停止する。あらかじめセットされた試料がすべて吸着され一連の測定が終了すると、サンプルリフターは自動的に試料セット位置まで下がる。

5.2 試料交換部

試料が吸着位置に達すると、続いてスウィングアームが作動して一番上にある試料を吸着する。吸着が終了すると、スウィングアームは放電管まで 180 度回転するが、途中でスウィングアームの先端

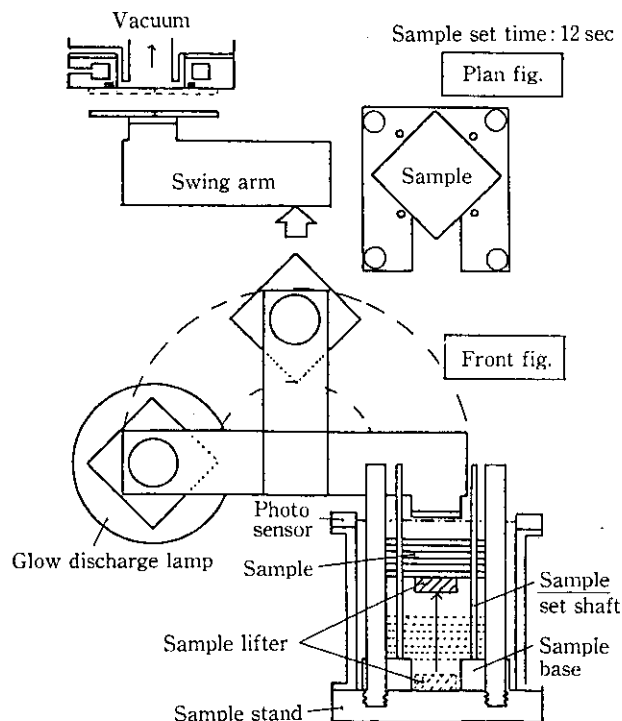


Fig. 4 Schematic diagram of the sample setter

の吸引部は試料をつけたまま 90 度回転して放電管の陰極板の面と平行になる。スウィングが放電管の前に達して停止すると続いて試料交換部全体がグロー放電管の方向に進み、試料を放電管に押し付ける。試料交換部では作用反作用の関係を応用したモーターと磁石を組み合わせた機構により、試料の厚さに関係なく一定の力が加わると動きが止まり、放電管の排気系が作動する。放電管内の真空度が設定値以下になると試料取り付けが完了したものと判断して、スウィングアームは吸引を停止し、再び試料交換部全体が放電管から離れて回転の位置まで戻り、回転を始める。回転途中で吸引部はサンプルリフター上の試料と平行になるように回転して試料吸引位置で止まる。

5.3 試料押え部および回収部

試料交換が終わると、Fig. 5 に示す試料押え用のアームが回転し

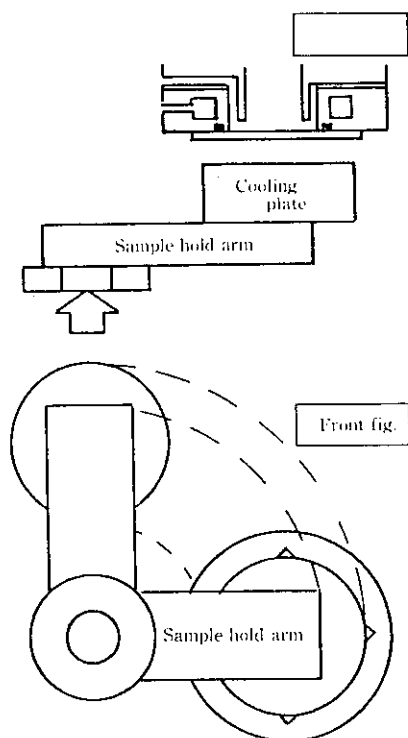


Fig. 5 Schematic diagram of the sample holder

て放電管の前に達して停止し、ひき続き試料押え部全体が放電管部に向かって動く。次に試料押え部が試料を押さえると、放電管が作動状態となる。試料押えは循環水で冷却されている。測定が終了すると試料押え部が放電管から離れ元の位置に戻る。同時に放電管から Ar ガスが吹き出して試料は滑り台上に落下し、回収箱に収納される。

5.4 オートクリーナー部

オートクリーナーの概観図を Fig. 6 に示す。試料が回収され、試料押え部が元の位置に戻ると、オートクリーナーが放電管に向かって動き、ドリリングとダストの吸引を行う。終了後、再び元の位置に戻る。オートクリーナーの目的は、1 試料を測定するたびに、管内の付着物を再現性よく一定の手法で除去することにより、測定の繰り返し精度を向上させることにある。めっき鋼板の場合、オートクリーナーを採用することにより、目付量の繰り返し精度は 20 g/m^2 で $\pm 1.0 \text{ g/m}^2$ から $\pm 0.5 \text{ g/m}^2$ に向上した。

6 測定例

上記自動化システムの開発により改良型 GDS の稼働率が向上した。これによって冷延鋼板、ステンレス鋼板およびめっき鋼板等のより迅速で精度の高いデータの生産現場へのフィードバックが可能となった。ここでは、代表的な分析例を示すことにより、改良型 GDS の表面分析手法としての位置づけを明確にする。

6.1 改良型 GDS の極表面層への応用

金属の極表面層数 10 nm を測定する場合は、前処理放電方式を用いて深さ方向の分解能を向上させた改良型 GDS が必要である。改良型 GDS はまだ歴史が浅く、実際に極表面層の分析に活用しているのは、当社のみである。著者らは、鉄鋼材料の焼鈍条件の違いによる酸化膜構造や表面偏析挙動の研究、あるいは洗浄水やクリーニング液などから不可避免的に不着する Ca, Si 等の表面付着物の定

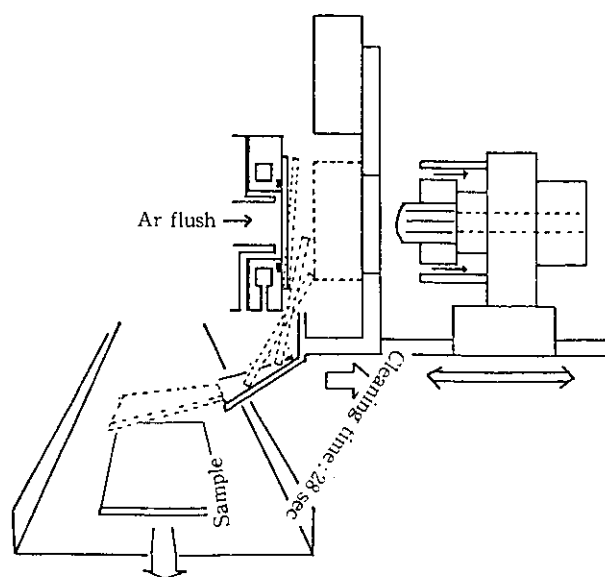


Fig. 6 Schematic diagram of the auto cleaner

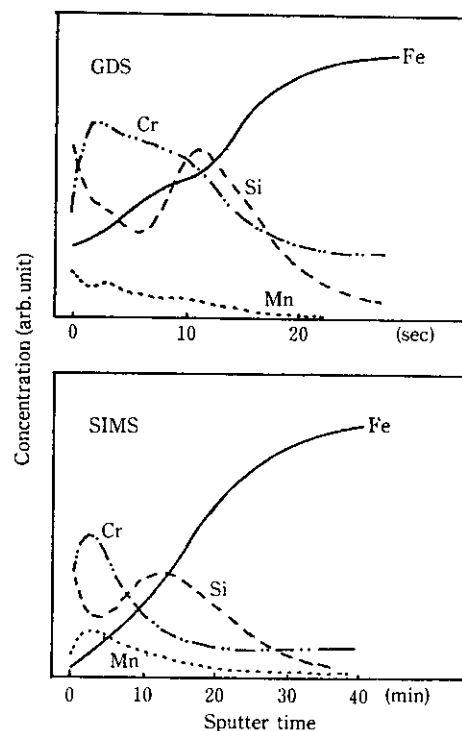


Fig. 7 Comparison of in-depth analysis on a stainless steel sheet annealed in the atmosphere between modified GDS and SIMS

量分析^{18,19)}、さらにそれらの板幅方向の変化の分析²⁰⁾に利用した。得られたデータは鋼材の研究開発段階の試料のチェック分析、現場でのトラブル時の原因説明等、鋼板の表面物性の研究に有効に活用されている。

Fig. 7 にステンレス鋼板焼鈍時の酸化膜中の元素分布を測定した例を示す。大気中で $600^\circ\text{C} \times 1 \text{ min}$ 熱処理したステンレス試料の表面から約 30 nm までの酸化膜中の Si, Mn, Cr の深さ方向の濃度分布を GDS で測定し、その結果を SIMS の結果と比較したものである。このような酸化膜の層構造は通常 SIMS において詳細に分析され確認されているが、GDS の結果からも、ステンレス酸化膜

中に Cr が富化していること、また Si が酸化膜と地鉄の界面にも偏析していることが確認できる。本法によれば、SIMS で 1 時間を要する測定が 2 分以内と短時間であり、迅速な表面分析手法としての有用性を示すものである。

6.2 めっき鋼板の定量分析²¹⁾

近年、合金めっき、多層めっき等、複雑なめっきの開発が盛んに進められているが、これらの開発研究を推進するためには、めっき層全体の平均的組成だけでなく、試料表面から地鉄に至るまでの、正確な濃度分布を知る必要がある。このためには、深さ方向分析が可能な表面分析装置による精密な分析が重要となっている。なかでも GDS は迅速で、しかも分析面積が 8 mm ϕ と広いので、平均的なデータを得ることが容易であり、めっき鋼板の品質管理に最も適している。当社では、いち早くこれらの点に注目し、改良型 GDS によるめっき層の定量手法を確立した。一方、鉄鋼各社においても 1983 年頃から GDS の導入があいついでいる。現在では、めっき鋼板の分析を対象とした装置が商品化されている。各社における GDS 購入の目的は、耐食性、塗装性共に優れた自動車用鋼板の開発および品質管理等である。

スパッタリングによって深さ方向の分析を行う場合、測定される物質の種類によってスパッタ速度が変化してしまう。たとえば Zn のスパッタ速度は Fe に比べて 5~6 倍速い。さらに合金系の場合は、その濃度によっても変化する。たとえば Zn-Fe めっき鋼板のような二元合金めっきにおいては、深さ方向に濃度の変化する試料をスパッタした場合、その濃度に応じてスパッタ速度は変化し、得られたスペクトル線強度-時間曲線の時間軸は直接スパッタ深さに対応せず、真の深さ方向のプロファイルではない。したがって、めっき鋼板の深さ方向の濃度分布を定量化する場合には、これらのことを考慮し、横軸をスパッタ深さ、あるいは目付量に換算する必要がある。以下、Zn-Fe めっきを例に著者が用いている検量線法について説明する。

Fig. 8 に検量線に用いたパラメータを示す。Fe 濃度 A (wt.%) と全目付量 B (g/m²) が既知な検量線試料のデプスプロファイルから、Fe 強度 I_{Fe} と Zn 強度 I_{Zn} を読み取り、強度比と濃度比の関係を示す合金濃度定量用検量線を作成する。また強度が $1/2$ になるまでの時間 ΔT をスパッタ時間とすれば、Fe 濃度 A におけるスパッタ速度 SP (g/m²·s) は、

$$SP = B / \Delta T \quad (1)$$

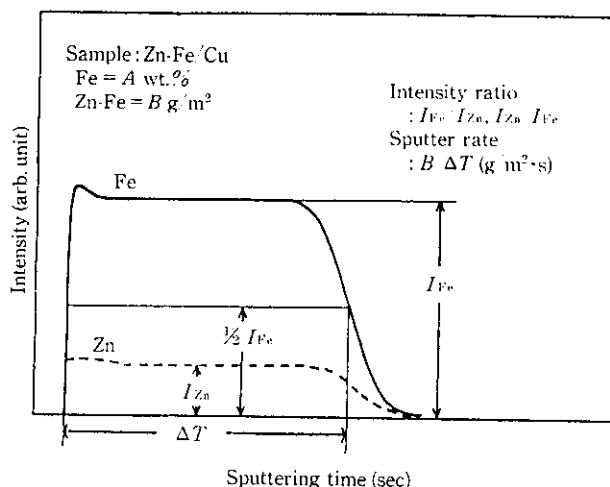


Fig. 8 Definition of parameters used for calibration

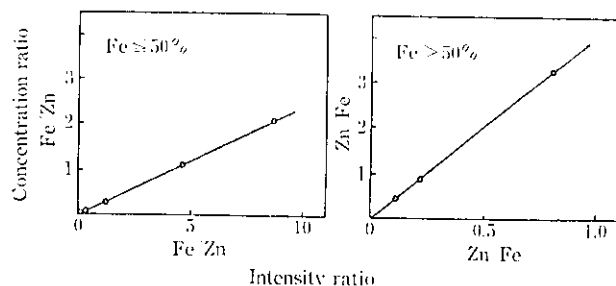


Fig. 9 Calibration curves for quantification of Zn/Fe concentration ratio

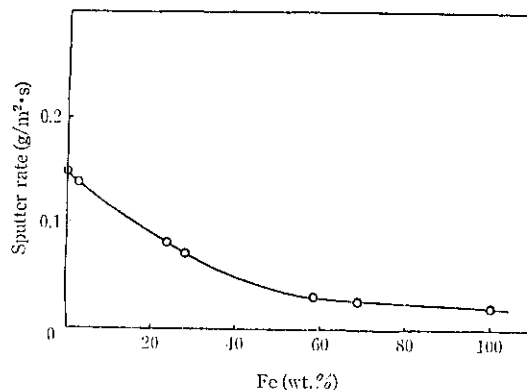


Fig. 10 Relation between the sputter rate and the Fe concentration in Zn-Fe alloys

で与えられる。これをもとに濃度とスパッタ速度の関係を示す目付量換算用検量線を作成する。それぞれの検量線を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。合金濃度定量用検量線 (Fig. 9) は濃度が 0~100 % まで変化するので、Fe 濃度 50% を境として 2 本の検量線を作成し、全濃度域にわたって精度よく定量できるようにした。また、目付量換算用検量線は 3 次式で近似した。

実際の測定においては、 J サイクル目の強度 $I_{Fe}(J)$, $I_{Zn}(J)$ を Fig. 9 の合金濃度定量検量線を用いて、合金濃度に換算する。さらに、その Fe 濃度 $R(J)$ におけるスパッタ速度 $SP(J)$ を Fig. 10 の目付量換算用検量線の近似式を用いて求める。サンプリング間隔 T sec 中にはスパッタ速度は一定であると仮定すれば、 J サイクル目までの目付量 $X(J)$ は以下の式で求められる。

$$X(J) = \sum_{N=1}^J SP(N) \cdot T \quad (2)$$

ここで、横軸に $X(J)$ 、縦軸に $R(J)$ をプロットしていくことにより、濃度と目付量の関係で、定量結果が表示される。全目付量は表面から界面までのスパッタ量を積算することにより求められる。

Fig. 11 に Zn-Fe 合金めっきを GDS で定量した結果を SIMS の結果と比較して示す。また、Fig. 12 はそれぞれの横軸をスパッタ時間で示して、分析時間を比較したものである。試料は深さ方向の定量精度を比較しやすくするため、深さ方向に濃度を変化させたものを実験室で作製したものである。これらの図より GDS は深さ方向の分解能が SIMS に比べ若干劣るが、測定時間が SIMS の約 1/15 と短時間で、ほぼ SIMS と同等の結果が得られていると考えられる。このように GDS は、測定時間が短く大量の処理が可能であることから、鋼板の板幅方向やライン方向の分析を迅速に行える能力を持ち、品質管理に多大な威力を発揮するものである。

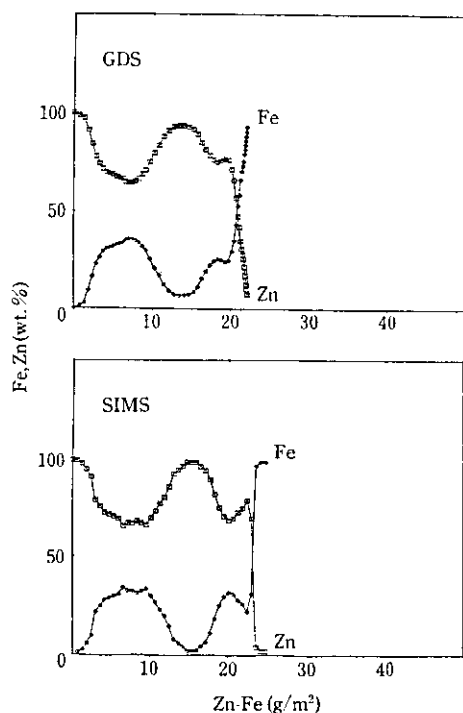


Fig. 11 Comparison of in-depth quantitative analysis of Zn-Fe alloy electrodeposited layer on Fe between modified GDS and SIMS

7 結 言

当社は、極表面の情報を迅速に得るために、改良型グロー放電発光分光分析法を開発し、各種鋼板の表面分析を行ってきた。ところが近年、製品開発、工程管理等の多用途での利用が高まるにつれ、無人化、オンラインデータ処理等による処理能力の向上が要求されてきた。そこで、これに対処すべく自動化システムの開発を行った。この結果は、以下のとおりである。

- (1) オートサンプラーを開発した。従来の装置に取り付けることにより、50枚の試料のそれぞれ異なる測定条件での連続無人測定が可能となった。
- (2) オートクリーナーを取り付け、1サンプル測定ごとにクリーニングを実施することにより、測定の繰り返し精度が向上し

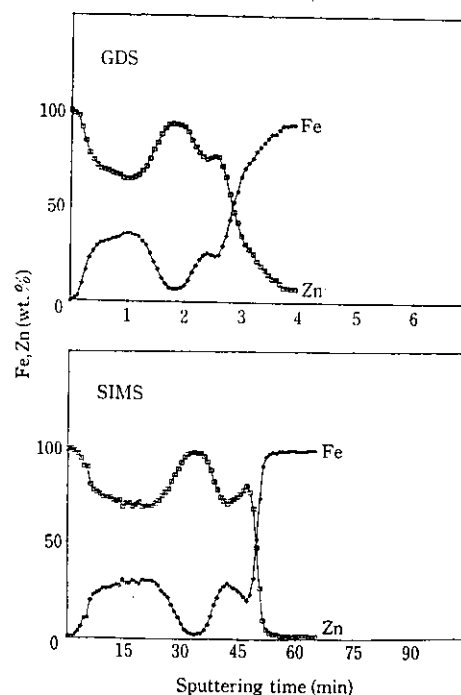


Fig. 12 Comparison of in-depth quantitative analysis of Zn-Fe alloy electrodeposited layer on Fe between modified GDS and SIMS

た。たとえば、めっき鋼板の目付量分析の繰り返し精度は目付量 20 g/m^2 で ± 1.0 から $\pm 0.5 \text{ g/m}^2$ に向上した。

- (3) 測定後のデータをただちにデータ処理用コンピュータへ転送し、任意の出力フォーマットによるデータ解析と次の試料の測定が併行できるようにしたことにより、待時間が短縮された。
- (4) 夜間にも測定することにより、装置の稼働率が向上した。

GDSは、めっき鋼板の研究開発が盛んになるとともに脚光をあび、1988年にはオートサンプラーつきの GDS 装置も商品化され、簡易迅速な分析手法として種々の分野で利用されるようになってきている。しかしながら、最適な測定条件は試料によって異なり、放電条件によっては、選択スパッタやフェーズの影響で真の深さ方向の分布と異なる情報を与えることがある。正しい情報を得るためには、これらの点に十分注意して用いる必要がある手法であることを忘れてはならない。

参 考 文 献

- 1) H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, and H. Okada: *Corrosion*, **34** (1978) 2, 52
- 2) S. Maeda, T. Asai, and T. Sawairi: Proc. 2nd. Inter. Tinplate Conf., London (1980), 286
- 3) K. H. Muller, P. Beckmann, M. Schemmer, and A. Benninghoven: *Surface Science*, **63** (1977), 403
- 4) J. P. Servais, J. Lempereur, L. Renard, and V. Leroy: *British Corrosion Journal*, **14** (1978) 3, 126
- 5) W. Grimm: *Naturwissenschaften*, **54** (1967), 586
- 6) W. Grimm: *Spectrochimica Acta*, **23B** (1963) 7, 443
- 7) M. Dogan, K. Laqua, and H. Massmann: *Spectrochimica Acta*, **27B** (1972) 1, 65
- 8) H. Jäger: *Anal. Chem. Acta*, **60** (1972), 303
- 9) N. P. Ferreira and L. R. P. Butler: *The Analyst*, **103** (1978) 1227, 607
- 10) R. Berneron, J. Cretin, and J. P. Morease: IRSID Report, RE290 (1975)
- 11) J. Durr, and B. Vanderpe: *Spectrochimica Acta*, **36B** (1981) 2, 139
- 12) 田中 勇, 大槻 孝, 松本龍太郎, 渡辺真典: 第11回応用スペクトロメトリ東京討論会講演要旨集, (1975), 23
- 13) 鈴木範人, 吉川 淳, 広川吉之助: 分光研究, **22** (1973) 3, 247
- 14) C. J. Belle and J. D. Jhonson: *Applied Spectroscopy*, **27** (1973) 2, 118
- 15) M. E. Waitlevitch and J. K. Hurwitz: *Applied Spectroscopy*, **30** (1976), 510
- 16) 大橋善治, 山本泰子, 角山浩三, 岸高 寿: 鉄と鋼, **64** (1978) 11, S816
- 17) Y. Oohashi, Y. Yamamoto, K. Tsunoyama, and H. Kishidaka: *Surface and Interface Analysis*, **1** (1979) 2, 53
- 18) 大橋善治, 山本泰子, 角山浩三, 岸高 寿: 鉄と鋼, **66** (1980) 4, S402
- 19) 大橋善治, 古主泰子: 鉄と鋼, **68** (1982) 4, S321
- 20) 大橋善治, 古主泰子, 角山浩三: 鉄と鋼, **69** (1983) 10, 1344
- 21) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, **72** (1986) 10, 1767