

氏 名	我 妻 和 明
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 63 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 55 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属加工学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	グロー放電の分光特性とその発光分光分析への応用
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 広川吉之助 東北大学教授 末高 治 東北大学教授 波岡 武

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

金属分析として現在最も広く使用されている原子発光分光法において、試料を原子化／励起／電離するためにエネルギーを供給する励起源（光源）の選択は極めて重要な問題である。原子発光法の研究として、より高効率でしかも安定な励起源の開発・改良が大きなテーマとなってきた。

発光分光用光源として必要とされる特性として、試料原子をできるだけ効率良く、しかも安定に励起し発光させることが第一条件であるが、同時に、原子化過程や励起過程において原子の発光を妨害する種々の干渉が少ないことも重要な要件である。このような干渉現象として、試料の元素組成に起因するマトリックス効果（選択放電）、プラズマ中での化学反応、プラズマ内で起こる選択的なエネルギー移動などを挙げることができる。さらに、放出された光がプラズマ内で吸収を受ける現象（自己吸収）も発光強度を飽和させ検量線の直線範囲を制限するのでできるだけ少ないことが望ましい。グリムグロー放電はこのような選択放電等の干渉が少ない光源として知られている。これは、グリムグローランプにおける試料導入が陰極スパッタリングによって行なわれるので、試料の熱的性質に直接的には支配されないからである。また、放電が減圧下で行なわれるため自己吸収効果も比較的少ない。さらに、グロー放電は自己安定型持続放電であるため長時間にわたって安定な電圧－電流特性が得られる。

グリムグロー発光分光分析を他の原子スペクトル分析法と比較した場合の特長として、固体試料

をそのまま分析することが可能である点を挙げるができる。現在実用化されている原子分光分析法の多くは、固体を溶液化して試料とする方法を用いている。溶液化は、試料を一定の酸濃度下で均質化し、定量の基準となる溶液も容易に準備することができるので、精度が高く再現性の良い定量結果を得るために非常に優れた試料調製法である。しかしながら、溶液とした場合に得られる分析結果は、試料の平均組成（バルク組成）となり、原則として局所分析を行なうことができない。グリムグロー発光分析においては、固体試料、特に金属試料をそのまま使用することができ、しかもスパッタリングによる試料導入プロセスを利用した表面分析法としての応用が可能である。

本論文は、グリムグロー放電管で起こっている重要な素過程、すなわち、試料をプラズマへ取り込むスパッタリング過程、試料原子・イオンを発光させるためのプラズマ中での励起・電離反応を明らかとするために、いくつかのテーマを選んで実験検討を行なった結果をまとめたものである。

第 2 章 グロー放電からの光の放射 ——その原理の概要——

グロー放電管から放射される原子発光スペクトルを解析するために必要となる理論について要約する。

第 3 章 原子スペクトル波長表データベース

原子発光スペクトルを帰属するために必要となる波長表について、各原子のエネルギー準位値より算出したデータベースの作成および利用法について述べている。

第 4 章 印加電圧変調法による発光強度測定 ——グリムグロー放電管からのスペクトル線測定の高感度化——

グロー放電管からの微弱な発光スペクトルを、S/N比を悪化させることなく検出するために、印加電圧変調法を開発した。グローランプに印加する直流電圧に一定周期を持つ交流電圧を重畳し、スペクトル線強度に変調成分を与えるものである。この手法により、通常の測光方式に比較して数十倍のS/N比の向上が実現し、特に低電力条件でのスペクトル線の測定に有効であると考えられる。また、印加電圧変調法により測定された発光線の中で、スパッタリングによりプラズマ内に導入される原子（試料物質）の強度は、プラズマガスの発光線に対して相対的に大きくなる。これは、ガス粒子はプラズマ中の励起過程でのみ変調作用を受けるのに対して、試料原子はスパッタリング過程においても変調効果を受けることに起因していると考えられる。

第 5 章 低電力グロー放電発光分光法による合金試料のスパッタリング観察

グロー放電管において、プラズマへの試料原子の導入は陰極スパッタリングによりおこなわれることが知られているが、その機構については研究例が少なく未解明の部分が多い。スパッタリング過程を明らかにすることを目的として、各種の合金系に対して、特にスパッタ速度が小さくなる低電力条件でスペクトル線強度を測定した。その結果、低電力条件では、合金を構成する各元素のスパッタリング特性（スパッタリング収率に代表される）が陰極スパッタリングを支配していること

が明らかとなった。特に、Cu/Ag 系およびCu/Ni 系については詳細な検討を行ない、金属組織の差異もスパッタリング挙動を決める重要な因子であることを見出した。

第 6 章 定量分析への応用

グロー放電発光分光法を主に合金鋼中の添加元素の定量分析に応用した。ステンレス鋼中の主要な合金成分、Ni, Cr, Mo, Mn などについて、数%～数10%の濃度範囲で多元素同時定量が可能である。また、印加電圧変調法による測定により、低合金鋼中に0.01%～数%程度添加されている合金成分の同時定量を行なった。いずれの場合においても、主成分である鉄のスペクトル線との重なりやプラズマガスであるアルゴンのスペクトル線との重なり（分光干渉）が問題となるが、各分析元素についてお互いに殆ど干渉のない分析線を選択できることが明らかとなった。

第 7 章 グロー放電中で生成した表面窒化層の観察

グロー放電スパッタリングを応用して、鉄基合金上に作製した窒化層を原子発光分光法、オージェ電子分光法で測定した。Fe-Cr 系、およびNi-Cr (-Fe) 系合金の場合には、表面窒化層の部分にバルク組成に比較してクロム原子の富化現象が観察された。

一方、Fe-Ni 系合金の場合には、表面窒化層の元素組成はバルク組成から殆ど変化していないと考えることができる。このような現象は、鉄、ニッケル、クロムの各元素の窒素原子に対する親和力の差異に起因していると解釈することができる。

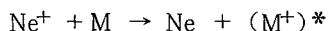
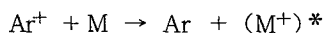
第 8 章 プラズマガスのスペクトル線の強度変化

グロー放電管に導入されるプラズマガスとして、アルゴン、ネオン、窒素の3種類のガスを使用し、それぞれのガスのスペクトル線を帰属しその強度を解析した。放電電力を上げると、ガスの原子線に対するイオン線の相対強度が高くなる現象が3種のガスに共通して認められた。ガスイオンは、試料表面をスパッタリングする際の一次イオンの役割を果たすため、イオン線の強度が高くなりプラズマ内のイオンの存在量が増すことにより、試料原子のスパッタ量が高められると考えることができる。また、放電電力の上昇に伴って、アルゴンとネオンの両方について二重項イオン線に対する四重項イオン線の相対強度が高くなるのが観察された。

第 9 章 プラズマガスの種類に依存する試料原子スペクトル線の強度変化

アルゴン、ネオン、及び窒素グロー放電プラズマから発せられる試料物質のスペクトル線の種類やその相対強度を解析した。試料の I 価イオンに帰属されるスペクトル線は、使用するプラズマガスの種類に強く依存し、発光線の種類やその強度が大きく変化することが認められた。一般的傾向として、窒素の場合にはほとんどのイオン線が励起できないのに対して、アルゴン→ネオンの順に多くのイオン線が励起できることが明らかとなった。アルゴン及びネオンプラズマの場合に、イオン線の中で特異的に高い発光強度を呈するものが存在する。このようなイオン線のスペクトルパターンがプラズマガスの種類により変化する理由として、試料原子の電離・励起反応が、プラズマ中

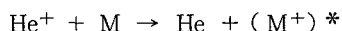
にある高い内部エネルギーを持つ粒子との間の非弾性衝突により支配されているためであると考えることができる。特に、基底状態のアルゴンイオンやネオンイオンが関与した電離・励起衝突が重要である。



特異的に高い発光強度を示すイオン線の電離・励起機構として、 $\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Ar}$ と $\text{M} \rightarrow (\text{M}^+)^*$ の励起エネルギーが非常に近い場合に起こるとされる、共鳴的なエネルギー移動（励起）のメカニズムで説明することが可能である。この現象を応用して、固有のスペクトル線を選択的に測定することができると考えられる。

第10章 混合ガスを用いた場合のスペクトル線の強度変化

アルゴン-ヘリウムプラズマにおいて、アルゴン I 価イオン線の相対強度は加えたヘリウムガス分圧に依存して大きく変化する。このような強度変化は、ヘリウムの準安定原子とアルゴンイオンの衝突に伴うエネルギー移動により、アルゴンイオンの励起準位の状態密度が影響を受けることに起因していると考えることができる。また、ヘリウムガスを添加した場合の試料物質の原子線発光強度は、アルゴン-ヘリウム、ネオン-ヘリウム混合ガスの両方について全般に上昇する。これは、ヘリウムを加えることにより試料原子の励起準位の状態密度が高められるためと推定される。さらに、試料物質の I 価イオン線は、ヘリウム添加によって非常に複雑な強度変化を示す。その中で、純アルゴンやネオンプラズマにおいては観察することができない発光線が現われる場合がある。これらは、かなり高い励起エネルギーを必要とするイオン線であり、純アルゴンやネオンプラズマのときにこのようなスペクトル線が励起できないのは、その励起エネルギーを供給する粒子がプラズマ中に存在していないためであると考えることができる。ヘリウムイオンの基底状態のエネルギーは、アルゴンイオンやネオンイオンのそれよりも高く、ヘリウムイオンが関与した電離・励起衝突が重要な役割を果たしている。



ヘリウムガスを混合した場合に新たに発光するイオン線の電離・励起機構としてこのようなタイプの反応が考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

グロー放電が発光分光光源として実用化され始めたのは1960年代で比較的新しく、この光源により金属の表面から深さ方向の分析が可能となった。しかしながら、グロー放電の分光特性については、殆ど研究が行われなかった。

本研究は発光分光分析の光源として平板状の試料を使用できる、グリム型・グロー放電管で起こるグロー放電の素過程、すなわち試料をプラズマ中に取り込むスパッタリング過程、試料構成原子を発光させるためのプラズマ中での励起・電離過程を明らかにし、それらの成果を金属分析に応用したもので全編11章よりなる。

第1章は序論である。

第2章ではグロー放電における光放出について述べている。

第3章ではグロー放電において出現する原子スペクトル線を帰属するために必要な波長表を、各元素のエネルギー準位値のデータから作成する方法を述べている。

第4章では微弱な発光信号を効率良く検出するために開発した印加電圧変調法の装置と、その特性について述べている。この測光法の開発は本研究における一つの成果である。

第5章では試料としての合金のスパッタリング現象と印加する電圧、電流ならびに合金組織との関係を明らかにしている。

第6章では合金の定量分析法の提案とその応用結果を述べている。

第7章では合金表面に形成された窒化層の表面分析について述べている。

第8章ではアルゴン、ネオン、窒素などプラズマ構成ガスの分光特性について述べている。

第9章ではグロー放電プラズマ中で励起される試料物質からの原子の励起・電離過程において、プラズマガス・イオンの持つ内部エネルギーと試料原子の励起準位エネルギー間の共鳴エネルギー移動が大きな役割りを果たしていることを明らかにしている。これはグロー放電の分光特性に対する大きな知見である。

第10章では混合ガスをプラズマガスとした場合の試料原子の励起・電離過程を明らかにしている。

第11章は総括である。

以上要するに本論文は、グリム型グロー放電管におけるグロー放電の分光特性を明確にし、それらの成果をもとに金属の表面定量分析法を確立したもので分光化学および金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。